Einflußgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe

Von dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Martin Müller

geboren am 01.04.1969 in Hannover

Hannover 2002

Referent:	Prof. Dr. M. L. Hallensleben
Korreferent:	Prof. Dr. R. H. Schuster
Tag der Promotion:	11.11.2002

Zusammenfassung

Einflußgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe

Martin Müller, Dissertation, Universität Hannover, 2002

Im Rahmen dieser Arbeit wurden polymere und klassische Füllstoffe bezüglich ihrer elastomerverstärkenden Eigenschaften untersucht. Hierzu wurden vernetzte, polymere Modellfüllstoffe (Mikrogel) mit einer sphärischen Gestalt und einer engen Partikelgrößenverteilung auf Basis von Poly(butadien), Poly(acrylnitril-co-butadien) und Poly(styrol) hergestellt. Es wurde eine Variation des Durchmessers, der Glasübergangstemperatur und der chemischen Struktur vorgenommen. Harte Mikrogelpartikel erreichen das Verstärkungsniveau von Ruß und Kieselsäure. Unabhängig von der Partikelmorphologie, bilden alle untersuchten Füllstoffe oberhalb eines kritischen Füllstoffvolumenbruchs ein Partikelnetzwerk, das bei geringer Deformation zur Verstärkung der Vulkanisate führt. Oberhalb des Gelpunkts besteht bei harten Partikeln eine Abhängigkeit des Speichermoduls gefüllter Vulkanisate vom Füllstoffvolumenbruch entsprechend einer Potenzfunktion mit dem Exponenten von 3,5. Unterschiede im Verstärkungsverhalten können auf die Größe, Härte, Dispersion und die chemische Oberflächenstruktur der Partikel zurückgeführt werden.

Mittels einer Variation der Partikelhärte wurde gezeigt, daß eine Verstärkung von gefüllten Vulkanisaten nur mit Partikeln erreicht wird, die eine große Härtedifferenz zur weichen Kautschukmatrix aufweisen. Durch eine Variation des Partikeldurchmessers und Füllstoffvolumenbruchs konnte gezeigt werden, daß die dynamischen Vulkanisateigenschaften eine Funktion des Interpartikelabstands sind. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Bildung des verstärkenden Füllstoffnetzwerks wegen des geringen Abstands zwischen den Partikeln durch Adhäsionskräfte kurzer Reichweite hervorgerufen wird. Direkt verknüpft mit dem Partikeldurchmesser und dem Füllstoffvolumenbruch ist die Phasengrenzfläche, deren Größe und chemische Struktur das Niveau der Verstärkung der zweiphasigen elastomeren Werkstoffe beeinflußt. Es wurde gezeigt, daß eine adsorptive Kautschukimmobilisierung zu einer Zunahme des verstärkend wirksamen Füllstoffvolumens führt. Der Einfluß der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung auf die dynamischen Vulkanisateigenschaften wurde an Systemen mit idealer oder schlechter Wechselwirkung untersucht. Es wurde gezeigt, daß der Gelpunkt umgekehrt proportional zur Grenzflächenspannung zwischen den Komponenten ist. Bei einer idealen Verträglichkeit wird der Füllstoff wegen der geringen Grenzflächenspannung gut vom Kautschuk benetzt, so daß die Bildung der Partikel-Partikel-Kontakte des Füllstoffnetzwerks erst bei einem hohen Füllstoffvolumenbruch erfolgt. In polaren Systemen, in denen eine gute Verträglichkeit und starke polare Bindung zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk besteht, kann die Verstärkung, die sich durch die festere Matriximmobilisierung ergibt, die geringe Verstärkung des Füllstoffnetzwerks kompensieren. Kovalente Füllstoff-Matrix-Bindungen verbessern die physikalischen Vulkanisateigenschaften bei großen Deformationen, da sie die Zerstörung des Füllstoffnetzwerks und ein Abgleiten der Polymerketten von der Füllstoffoberfläche vermindern.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die mechanischen Eigenschaften gefüllter Vulkanisate in komplexer Form von vielen chemischen, physikalischen und prozeßtechnischen Parametern geprägt werden. Sollen Vulkanisate mit definierten und vorhersagbaren mechanischen Eigenschaften hergestellt werden, so ist hierzu die Kenntnis und Kontrolle aller relevanten Einflußgrößen notwendig. Mittels gezielt maßgeschneiderter Füllstoff-Kautschuk-Modellsysteme wurde der Einfluß und die Wirkung der relevanten Parameter detailliert herausgearbeitet.

Schlagworte: Mikrogel, Ruß, Kieselsäure, Verstärkung, Elastomer

Abstract

Parameters of the reinforcement of elastomers by polymeric and classic fillers

Martin Müller, PhD Thesis, University of Hannover, 2002

This thesis investigates polymeric and classic fillers with regard to the reinforcement of elastomers. Crosslinked polymeric model fillers (microgels) were prepared for this work on the basis of Poly-(butadiene), Poly(acrylonitrile-co-butadiene) and Poly(styrene) which possess a spheric shape and a narrow particle size distribution. The diameter, glass transition temperatur and the chemical structure of the particles was varied. Hard microgel particles reach the reinforcing level of carbon black and silica. All investigated fillers build a particle network below a critical filler volume fraction which causes the reinforcement of the vulcanizates at low deformation independent of the particle morphology. It exists an exponential relation with an exponent of 3,5 between the storage modulus of the vulcanizates which are filled with hard particles and the filler volume fraction above the gelpoint. Differences of the reinforcement are attributed to the size, hardness, dispersion and chemical surface structure of the particles.

It was shown by a variation of the particle hardness that a reinforcement of filled vulcanizates can only be achieved with particles that possess a great difference of hardness to the soft rubber matrix. A variation of the particle diameter and the filler volume fraction showed that the dynamical vulcanizate properties are a function of the interparticle distance. There is evidence that the formation of the reinforcing filler network is caused by short range adhesion forces because of the short distances between the particles. The particle diameter and the filler volume fraction are directly related to the surface area whose size and chemical structure influence the niveau of reinforcement of biphase elastomeric compounds. An adsorptive rubber immobilisation increases the effective reinforcing filler volume fraction. The influence of the filler matrix interaction on the dynamical vulcanizate properties was investigated by looking at systems with an ideal or bad interactions. It was shown that the gel point is inverse proportional to the surface tension between the components. If there is an ideal compatibiliy the filler will be wetted with rubber because of a small surface tension. For this reason the formation of the particle particle contacts will not occur until a high filler volume fraction is reached. The reinforcement by a tight immobilized matrix which results in polar systems with strong polar bonds and a good compatibility between the filler and the rubber can compensate the reduced reinforcement of the filler network in these systems. Covalent filler matrix bonds increase the physical properties of the vulcanizates at high strain because of a reduced destruction of the filler network and a reduced slippage of polymer chains on the filler surface.

It was shown in this thesis that the mechanical properties of filled elastomers were influenced in a complex manner by many chemical, physical and technical parameters. The knowledge and control of all relevant parameters is necessary for the production of vulcanizates with defined and foreknown properties. The influence and effect of these parameters was described in detail by the use of tailor made filler rubber model systems.

Keywords: Microgel, Carbon Black, Silica, Reinforcement, Elastomer

Die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit vom Oktober 1996 bis Juli 2002 unter der Leitung von Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK) und am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover durchgeführt.

Mein Dank gilt vor allem Herrn Professor Dr. Robert H. Schuster, der mir die Forschung in diesem interessanten Themenbereich ermöglichte und der durch hilfreiche Diskussionen meine Arbeit unterstützte und mir jederzeit beratend zur Verfügung stand. Besonders möchte ich auch Herrn Professor Dr. Manfred L. Hallensleben danken, der die Durchführung dieser Dissertation betreute und von dem ich in den Seminaren sowie im persönlichen Gespräch viele gute Anregungen erhielt.

Den Herren Dr. Thomas Alshut, Dr. Ulrich Giese, Dr. Harald Geisler und Dr. Manfred Klüppel danke ich für ihre anregenden Fachgespräche und ihr Interesse an meiner Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie e. V. und des Instituts für Makromolekulare Chemie gilt mein Dank für die freundliche und angenehme Arbeits-atmosphäre sowie ihre stete Hilfsbereitschaft. Insbesondere möchte ich den Kollegen der "Mittagsrunde" für ihre freundschaftlichen und anregenden Gespräche "auch abseits der Fachthemen" danken.

Der Bayer AG danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Zuletzt möchte ich mich noch herzlich bei meinen Eltern und meiner Frau Anette bedanken, die mich auf nette Weise während meiner Promotionszeit unterstützt haben.

Teile dieser Arbeit wurden auf folgenden Tagungen vorgestellt:

Poster:

M. Müller, T. Früh, M. Klüppel, R. H. Schuster, M. L. Hallensleben
"Elastomerverstärkung durch funktionalisierte Mikrogele"
- Kautschuk Herbst Kolloquium 1998, 15. - 17.10.1998, Hannover
  Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. (Hannover)
- Gemeinsames Jahreskolloquium des Sonderforschungsbereiches 239 (Molekulare und kolloidale Organisation von Oligomeren und Polymeren) und des Graduiertenkollegs 328 (Molekulare Organisation und Dynamik an Grenz- und Oberflächen) der Universität Ulm, 27. - 28.11.1998, Ulm

M. Müller, M. Klüppel, R. H. Schuster, M. L. Hallensleben
"Control of Mechanical Properties in Rubber Blends by Fractal Supermolecular Organizations"
- 37th IUPAC Congress and 27th GdCh General Meeting, 14. - 19.09.1999, Berlin
  Gesellschaft deutscher Chemiker e. V. (Frankfurt)

M. Müller, M. Klüppel, R. H. Schuster, M. L. Hallensleben
"Control of Mechanical Properties in Rubber Networks by Fractal Supermolecular Organization"
- World Amazon Rubber Conference, 31.10. - 04.11.1999, Manaus (Brasilien)
  Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. (Hannover), Instituto de Quimica (UFRGS, BR), Centro Tecnologico de Polimeros (SENAI, S. Leopoldo, BR), Associacao Brasileira de Tecnologia da Borracha-Sul (Sul, BR), Sindicato das Industrias de Artefatos de Borracha no Estado do Rio Grande do Sul (SINBORSUL, BR)

M. Müller, R. H. Schuster
"Einfluß der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung auf die dynamischen Vulkanisateigenschaften"
- Polymerwerkstoffe 2000, 25. - 27.08. 2000, Merseburg
  Institut für Polymerwerkstoffe e. V. (Merseburg) und Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Fachbereich Ingenieurwissenschaften)
- Kautschuk Herbst Kolloquium 2000, 06. - 08.11.2000, Hannover
  Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. (Hannover)

Vorträge:

M. Müller
"Einfluß der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung auf die dynamischen Vulkanisateigenschaften"
- Jahrestagung der DKG-Bezirksgruppe Ost, 17.11.2000, Merseburg
  Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e. V., Bezirksgruppe Ost

M. Müller
"Supermolekulare Organisation in Elastomermischungen und ihre mechanischen Konsequenzen"
- Deutsche Kautschuk-Tagung 2000, 04. - 07.09.2000, Nürnberg
  Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e. V. (Frankfurt)
- 82. DKG-Bezirksgruppentagung, 20. - 21.03.2002, Bad Neuenahr-Ahrweiler
  Deutsche Kautschuk-Gesellschaft e. V., Bezirksgruppe Rheinland-Westfalen

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acrylnitril
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflexion)
BR	Poly(butadien), (Butadiene Rubber)
Br-BR	bromiertes Poly(butadien)
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (Beschleuniger)
D	prozentuale Füllstoff-Dispersion
DCP	Dicumylperoxid (Bis-[α,α-dimethylbenzyl]-peroxid)
DIAS	Dispersions-Index-Analyse-System
DIK	Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V.
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DMA	Dynamisch-Mechanische-Analyse
DMTA	Dynamisch-Mechanisch-Thermische-Analyse
DPG	Diphenylguanidin
DSC	Differentielle Leistungskalorimetrie (Differential Scanning Calorimetrie)
DVB	Divinylbenzol
E-BR	Emulsions-Poly(butadien)
E-SBR	Emulsions-Poly-(butadien-co-styrol)
G*	dynamischer, komplexer Modul
G'	dynamischer Speichermodul
G''	dynamischer Verlustmodul
G_0	dynamischer Plateaumodul bei geringer Verformung
IPPD	N-Isopropyl-N'-phenylphenylendiamin (Radikalfänger)
IR	Infrarot
L-BR	Lösungs-Poly(butadien)
L-SBR	Lösungs-Poly-(butadien-co-styrol)
MBT	2-Mercaptobenzothiazolsulfenamid (Beschleunigerfragment)
NBR	Poly-(acrylnitril-co-butadien), (Acrylonitrile Butadiene Rubber)
NR	Naturkautschuk, Poly-(1,4-cis-isopren), (Natural Rubber)
phf	Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Füllstoff (Parts per Hundred Parts Filler)
phr	Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk (Parts per Hundred Parts Rubber)
PS	Polystyrol
S’	Speicheranteil des dynamischen Drehmoments
SBR	Poly-(butadien-co-styrol), (Styrene Butadiene Rubber)
tan δ	Verlustfaktor
tan δ_0	Plateauwert des Verlustfaktors bei geringer Verformung
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
TESPT	Bis[trialkoxysilylpropyl]tetrasulfan (Si69)
TMSOB	Pentakis(trimethoxysilyl)oligobutadien
TMQ	2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (Radikalfänger)
T_g	Glasübergangstemperatur

TGA	Thermisch-Gravimetrische-Analyse
χ	Wechselwirkungsparameter
ε	prozentuale Dehnung
ε_B	Bruchdehnung
Φ	Füllstoff-Volumenbruch
δ	Verlustwinkel
δ	Löslichkeitsparameter (HILDEBRAND-Parameter)
γ	prozentuale Verformungsamplitude
ν_e	Netzknotendichte
σ	Spannung
σ_B	Bruchpannung

1 Einleitung

Elastomere werden heute in einem weiten Bereich technischer Geräte und Maschinen eingesetzt. Die Leistungssteigerung dieser Maschinen führt zu hohen Anforderungen an die eingesetzten Elastomere, da sich die Einsatzbedingungen (Hitze, Deformation, Medienbeständigkeit, etc.) der Gummibauteile ständig verschärfen. Die verwendeten Materialien müssen somit permanent weiterentwickelt werden, damit sie den wachsenden Anforderungen gerecht werden. Bei den Polydienen führte diese Entwicklung vom anfänglich allein verfügbaren Naturkautschuk zu synthetischen Homo- und Copolymeren des Butadiens, die zuerst mittels Emulsionspolymerisation und in neuerer Zeit auch durch eine Polymerisation in Lösung hergestellt werden [1]. Mittels der Lösungspolymerisation können die relevanten Polymerparameter (Monomerverhältnis, Polymerisationsgrad, Uneinheitlichkeit, Mikrostruktur) für die jeweilige Anwendung eingestellt werden [2, 3].

Parallel dazu haben die gesteigerten Anforderungen im Bereich der mechanisch beanspruchten Elastomere zur Verwendung verstärkender Füllstoffe geführt, die die Bruch- und Abriebfestigkeit erhöhen, den Modul steigern und die dynamischen Eigenschaften der Vulkanisate verbessern. Nach einer Weiterentwicklung der anfangs nahezu ausschließlich verwendeten Ruße werden heute auch Kieselsäure-Silan-Systeme [4, 5] eingesetzt, mit denen in einigen Anwendungsbereichen die Eigenschaften Ruß-gefüllter Vulkanisate übertroffen werden können.

Lange wurden die Füllstoffe [6] und Kautschuke unabhängig voneinander weiterentwickelt. Seit der Verwendung der Kieselsäure-Silan-Systeme wird der Fokus der Entwicklung zunehmend auf das komplette System gerichtet, da sich die mechanischen Eigenschaften der Füllstoff-verstärkten Elastomere nicht allein aus der Summe der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten ergeben. Bei gefüllten Vulkanisaten handelt es sich um mehrphasige Systeme, deren mechanische Vulkanisateigenschaften auch von der Überstruktur (Füllstoffagglomeration und Partikelnetzwerk) der festen Füllstoffphase und der Wechselwirkung zwischen den Phasen geprägt wird. Die Wechselwirkung und die Bildung der Überstruktur sind abhängig von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Füllstoffe und Polymere sowie den Herstellungsbedingungen der Vulkanisate (Prozeßdruck, -temperatur, -zeit, Mischenergie, Lagerdauer). Unabhängig hiervon ist die Vulkanisation eine chemische Reaktion, die ebenfalls von den genannten Eigenschaften der Komponenten und den Prozeßparametern abhängig ist. Neben den eingesetzten Rohstoffen muß somit der gesamte Herstellungsprozeß der Vulkanisate kontrolliert werden.

In der Praxis wird zunehmend eine chemische Modifizierung des Füllstoffs vorgenommen. Hierbei besteht das Ziel darin, die Verträglichkeit zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk zu erhöhen und chemische Bindungen zwischen beiden zu etablieren. Durch die Modifikation wird die Wechselwirkung zwischen den Komponenten gesteigert. Die Stärke der Wechselwirkung kann, in Abhängigkeit der funktionellen Gruppen des Kautschuks und der Füllstoffoberfläche, in einem weiten Bereich variiert werden. Das Spektrum reicht hierbei von schwachen VAN-DER-WAALS-Bindungen, stärkeren und gerichteten KEESOM- und H-Brücken-Bindungen bis zu chemischen Bindungen. Aller-

dings existieren nur wenige systematische Untersuchungen der mechanischen Vulkanisateigenschaften, die Bezug auf die Wechselwirkung der Komponenten nehmen.

Soll ein definierter mechanischer Eigenschaftsbereich der Vulkanisate erreicht werden, so erfordert dieses die Kenntnis der relevanten Einflußgrößen und der zugrunde liegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehung. Schwierigkeiten ergeben sich, wenn die Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe nicht genau bekannt sind. Angaben zur Polarität der Kautschuke liegen oft nur unzureichend vor und die chemische Oberflächenstruktur des Rußes wird noch immer kontrovers diskutiert [7]. Die Kenntnis beider Einflußgrößen ist jedoch zur Beurteilung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung von Bedeutung. Weiterhin erschwert die komplexe geometrische Struktur der konventionellen Füllstoffe [8, 9] sowie sich gegenseitig beeinflussende Parameter die Erstellung einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung.

Gut geeignet für die Untersuchung der mechanischen Vulkanisateigenschaften in Abhängigkeit der Füllstoffeigenschaften und der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung sind polymere Füllstoffe. Diese vernetzten Nanopartikel (Mikrogel) können mit definierter Größe, Härte und chemischer Struktur hergestellt werden, und ihre Charakterisierung kann mit gängigen chemischen und physikalischen Methoden erfolgen. Bei geeigneter Polymerbasis ist zudem eine chemische Modifizierung der Mikrogele möglich. Die Untersuchung der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung kann aber auch mit gezielt modifizierten Standardfüllstoffen oder aber mit Kautschuken vorgenommen werden, die über eine definiert variierte chemische und strukturelle Konstitution verfügen.

Mikrogele sind jedoch nicht nur als Modellfüllstoff geeignet. Interessante technische Anwendungen ergeben sich durch die gegenüber konventionellen Füllstoffen stark verminderte Dichte sowie die Möglichkeit, die Eigenschaften der Partikel, wie zum Beispiel ihre Dämpfung oder ihre Glasübergangstemperatur, maßzuschneidern. Die Materialeigenschaften der Mikrogel-gefüllten Vulkanisate können stärker gesteuert werden, als dieses bei konventionellen Füllstoffen möglich ist.

2 Aufgabenstellung

Das inhaltliche Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Füllstoffverstärkung von Elastomeren. Hierbei soll versucht werden, einzelne chemische und physikalische Eigenschaften der Füllstoffe und Polymere sowie Bedingungen des Herstellungsprozesses mit den mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate zu korrelieren. Mit den erhaltenen Informationen können dann Rückschlüsse auf die Mechanismen der Füllstoffverstärkung gezogen werden.

Es sollen hierzu kommerziell erhältliche Standardkautschuke und Füllstoffe verwendet werden. Die Charakterisierung der Füllstoffe Ruß und Kieselsäure ist jedoch bezüglich ihrer Partikelgröße sowie ihrer chemischen und geometrischen Struktur nicht immer eindeutig. Außerdem ist eine unabhängige Variation der Partikeleigenschaften oft nicht möglich. Es werden deshalb zusätzlich polymere Füllstoffe (Mikrogel) synthetisiert, die mit chemischen und physikalischen Standardmethoden charakterisiert werden können. Diese Partikel erlauben eine Variation der Partikelgröße und Partikelhärte unabhängig von ihren anderen Eigenschaften. Daneben werden Partikel mit differierender Partikel-Matrix- und Partikel-Partikel-Wechselwirkung hergestellt. Hierzu werden Mikrogelpartikel mit verschiedener chemischer Struktur hergestellt, und es wird eine chemische Modifizierung von Mikrogel- und Kieselsäurepartikeln vorgenommen. Die Zielsetzung besteht darin, polare und unpolare Füllstoffe herzustellen, die auf Grund ihres Polaritätsunterschieds eine differierende physikalische Partikel-Matrix- und Partikel-Partikel-Wechselwirkung aufweisen. Weiterhin sollen chemisch reaktive und inerte Partikel hergestellt werden, deren Reaktivität eine chemische Bindung mit dem Matrixkautschuk ermöglicht oder ausschließt.

Neben der Synthese, Modifikation und Charakterisierung der Füllstoffe ist die Herstellung und Charakterisierung von gefüllten Elastomeren das zweite Aufgabengebiet dieser Arbeit. Ein wesentliches Kriterium für die Güte der erhaltenen Vulkanisate ist hierbei der Mischprozeß. Mittels einer Mischzeitvariation soll deshalb die Füllstoffdispersion variiert werden, so daß die Dispersion mit den physikalischen Vulkanisateigenschaften korreliert werden kann. Die physikalische Vulkanisatcharakterisierung läßt sich in folgende drei Schwerpunkte gliedern:

- Erstens Untersuchung der Füllstoffagglomeration und des Füllstoffnetzwerks mittels dynamischer Versuche bei geringer Deformation.

- Zweitens Untersuchung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung und der Festigkeit des Füllstoffnetzwerks im Bereich mittlerer und hoher Deformation. Hierzu werden dynamische Scherversuche und Standardzugversuche durchgeführt, mit denen Elastomere auch für Praxisanwendungen beurteilt werden können.

- Drittens Aufklärung und Beurteilung von Phasenübergängen der polymeren Füllstoffe und des Matrixkautschuks mittels der Dynamisch-Mechanisch-Thermischen-Analyse. Die mit dieser Methode gewonnenen physikalischen Daten können auf Grund gleicher Meßbedingungen direkt mit den Daten der dynamischen Versuche bei geringer Deformation verglichen werden. Durch Vergleichsmessungen an Vulkanisaten, die die konventionellen Füllstoffe Ruß und

Kieselsäure enthalten, wird bei gleicher Füllstoffdosierung und Rezeptierung eine Bewertung der polymeren Füllstoffe hinsichtlich ihrer verstärkenden Wirkung möglich.

Die Vorhersage der mechanischen Eigenschaften von gefüllten Elastomeren wird dadurch erschwert, daß sich einige der relevanten Parameter gegenseitig beeinflussen. Wird beispielsweise ein Füllstoff chemisch modifiziert, so hat die veränderte Balance der Partikel-Partikel- und Partikel-Kautschuk-Wechselwirkung eine Konsequenz für das mechanische Eigenschaftsniveau des Vulkanisats. Indirekt wird von dieser Balance auch die Füllstoffaufnahme des Polymers und das Dispersionsverhalten des Füllstoffs im Kautschuk beeinflußt. Die Füllstoffdispersion prägt jedoch, ebenso wie die Wechselwirkung zwischen den Komponenten, die mechanischen Vulkanisateigenschaften. Beide Einflußgrößen können allerdings getrennt untersucht werden, wenn es mit speziellen Mischtechniken gelingt, isodisperse Vulkanisate herzustellen.

Auf Grund dieser Überlegungen wird diese Arbeit nicht nach den eingesetzten chemischen Systemen, sondern nach den Einflußgrößen der Füllstoffverstärkung gegliedert. In den folgenden Kapiteln soll versucht werden, die einzelnen Einflußgrößen unabhängig voneinander transparent zu machen:

- Schwefelvulkanisation
- Füllstoffvolumenbruch
- Füllstoffdispersion
- Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung
- Interpartikelabstand und Kautschukadsorption
- Partikelhärte
- Variation der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung durch chemische Modifikation des Füllstoffs

Zur Untersuchung der einzelnen Einflußgrößen werden die am besten geeigneten chemischen Systeme, Prozeßbedingungen der Mischungsherstellung und Vulkanisation sowie Prüfmethoden ausgewählt.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Füllstoffe

Füllstoffe werden in Elastomeren eingesetzt, um die visko-elastischen Eigenschaften zu verbessern und die Materialkosten zu senken. Die Verbesserung der physikalischen Werkstoffeigenschaften - Bruchspannung und Bruchdehnung, Abriebfestigkeit, Steifigkeit (Anstieg des Speichermoduls) - wird durch Nanopartikel hervorgerufen und entsprechend dem allgemeinen Sprachgebrauch als Verstärkung bezeichnet. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Verstärkung von Elastomeren in Abhängigkeit der Füllstoffeigenschaften zu untersuchen. Hierzu werden die klassischen Füllstoffe Ruß [10] und Kieselsäure* [11] verwendet**. Neben einer Untersuchung ihrer verstärkenden Eigenschaften werden sie aber auch als Referenz für das Eigenschaftsniveau der verbreiteten Ruß und Kieselsäure-gefüllten technischen Gummiartikel genutzt. Soll die Struktur-Wirkungs-Beziehung dieser Füllstoffe untersucht werden, so besteht ihr Nachteil darin, daß eine unabhängige Variation einzelner Eigenschaften (Größe, geometrische Struktur, chemische Struktur) während des Herstellungsprozesses nicht möglich ist. Hierzu bedarf es einer Modifikation der Füllstoffe in einer zusätzlichen Prozeßstufe. Polymere Füllstoffe erlauben eine direkte Einstellung ihrer Eigenschaften durch die Wahl der Synthesebedingungen und bieten zusätzlich die Möglichkeit einer nachfolgenden chemischen Modifizierung. Die Herstellung von polymeren Nanopartikeln ist mittels Emulsionspolymerisation mit einer Vielzahl von schlecht wasserlöslichen Monomeren möglich [12, 13]. Hierbei entstehen kugelförmige Partikel, deren Durchmesser durch das Flottenverhältnis im Bereich von 40 bis 600 nm eingestellt werden kann [14]. Die Größe dieser polymeren Partikel entspricht somit der Größe der Ruß- und Kieselsäurepartikel (Aggregate s. u.).

Neben der chemischen Struktur ist die geometrische Struktur eine Hauptunterscheidungsgröße der Füllstoffe. Als Struktur wird die räumliche Gestalt chemisch miteinander verknüpfter Primärpartikel bezeichnet. Polymere Füllstoffe, die durch eine Emulsionspolymerisation hergestellt werden, sind sphärische, separierte Partikel, die per Definition „keine“ Struktur aufweisen. Die Primärpartikel des Rußes und der Kieselsäure liegen im Partikelbildungsprozeß anfangs separiert vor. Im Verlauf des Partikelwachstums treffen jedoch Primärpartikel aufeinander und werden beim weiteren Wachstum durch chemische Bindungen fest miteinander verbunden [11, 15]. Die resultierenden kleinsten, frei vorliegenden Partikel des Rußes und der Kieselsäure werden Aggregat genannt. Ihre Struktur ergibt sich aus ihrem Durchmesser und der Anzahl der konstituierenden Primärpartikel [8]. Durch Adhäsion aneinander haftende Polymerpartikel oder Ruß- und Kieselsäureaggregate werden schließlich Agglomerate genannt. Sie lassen sich durch mechanische Kräfte beim Einarbeiten des Füllstoffs in ein Polymer trennen. Der Durchmesser der Aggregate und Agglomerate ergibt sich aus der Größe und Anzahl der enthaltenen Primär- bzw. Polymerpartikel. Abbildung 1 gibt hierzu in Verbindung mit der

---

* In den Graphiken wird das kürzere anglizistische Synonym Silica für Kieselsäure verwendet.

** Da die meisten natürlichen Füllstoffe auf Silikat-, Carbonat-, Oxid- und Hydroxidbasis eine Partikelgröße im Mikrometerbereich aufweisen und deshalb bezüglich der Verstärkung als inaktive Zuschlagstoffe einzustufen sind, werden sie in dieser Arbeit nicht untersucht.

chemischen Struktur und elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Partikel eine Größenübersicht.

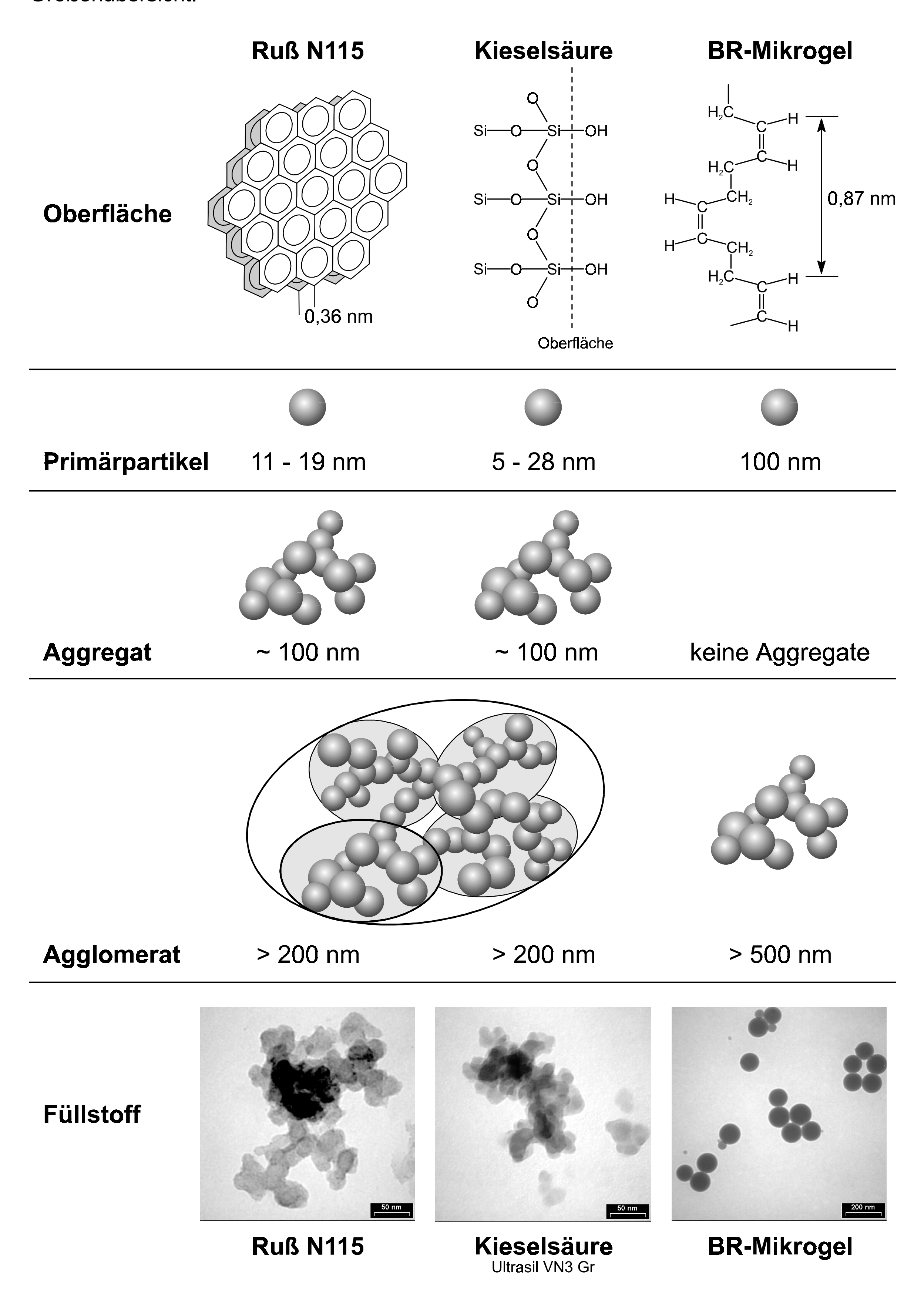


Abb. 1: Übersicht der chemischen und geometrischen Struktur der Füllstoffe.

Die Polymerpartikel bzw. Ruß- und Kieselsäureaggregate sind in der Polymerschmelze ungefähr um den Faktor 10 größer als die Kautschukknäuele gängiger technischer Kautschuke, die eine Molmasse von ungefähr $2 \bullet 10^5$ g / mol (z. B. BR u. SBR) bis $1{,}2 \bullet 10^6$ g / mol (unmastifizierter NR [16]) aufweisen.

Bei der Vulkanisation entsteht durch die inter- und intramolekulare Vernetzung aller Makromoleküle ein polymeres Netzwerk. Wegen der Vernetzung geht die strukturbildende Funktion der Knäuele in der Kautschukschmelze auf die Netzwerkmorphologie (Netzknotendichte) des Elastomers über. Im Vergleich zur Maschenweite des umgebenden Kautschuknetzwerks sind die Polymerpartikel bzw. Ruß- und Kieselsäureaggregate groß. Eine Abschätzung ergibt für die CBS-beschleunigte S-Vulkanisation einen Netzknotenabstand von nur 2,6 nm (BR, Netzknotendichte: $\nu_e = 10^{-4}$ mol / cm^3). Füllstoffpartikel mit einem Durchmesser von 100 nm werden somit von 855 nächsten S-Netzknoten des Kautschuknetzwerks fixiert, wenn die Anzahl der Netzknoten in der direkt umgebenden monomolekularen Schicht von "Monomereinheiten" des Kautschuks berechnet wird. Die geringe Maschenweite des vulkanisierten Kautschuks verhindert nicht nur dessen plastisches Fließen, sondern fixiert auch die eingeschlossenen Partikel räumlich im Elastomer. Durch die Vulkanisation wird somit eine Veränderung der Füllstoffmorphologie während des Gebrauchs und der Lagerung des Vulkanisats verhindert.

Werden Füllstoffe mechanisch in Kautschuke eingemischt, so resultieren zweiphasige Mischungen. Die erhaltene Phasenmorphologie ist wegen der festgelegten Partikelgeometrie unabhängig von den rheologischen Mischbedingungen und wird durch die Vernetzung des Kautschuks bei der Vulkanisation fixiert. Im Fall der polymeren Füllstoffe bedarf es allerdings einer intrapartikulären Vernetzung (oder einer sehr hohen Glasübergangstemperatur), die eine Gestaltsänderung (z. B. Koaleszenz benachbarter Partikel gefolgt von einer Entmischung) während der Vulkanisation oder auch des Mischprozesses verhindert. Als polymere Füllstoffe werden daher intramolekular vernetzte Makromoleküle mit einer Partikelgröße im Nanometerbereich eingesetzt, für die sich vermutlich die auf BAKER [17] zurückgehende Bezeichnung Mikrogel [18] eingebürgert hat*. Vernetzte Nanopartikel können direkt in einer Emulsionscopolymerisation hergestellt werden, wenn eines der Monomere bifunktionell ist. Dieser Weg wird zur Herstellung energieelastischer ("harter") und gegenüber dem Kautschuk und den Vulkanisationschemikalien inerten Mikrogelen mit gezielt variierter Partikelgröße beschritten (Kap. 3.6.2). Hierzu wird die Emulsionscopolymerisation von Styrol mit Divinylbenzol (10 / 1) genutzt [14, 19 - 22]. Zur Verkürzung der Schreibweise werden die erhaltenen Produkte im folgenden als PS-Mikrogel bezeichnet.

Die Methode der vernetzenden Emulsionscopolymerisation kann auch zur Polymerisation von Alkoxy- und Alkanoyloxystyrol-Derivaten (z. B. Poly(methoxystyrol) - PMS [14]) genutzt werden. Die Polarität dieser Mikrogele, das heißt ihre Verträglichkeit mit anderen Polymeren, läßt sich durch die Alkylkettenlänge oder eine nachgeschaltete Hydrolyse der Ether- und Estergruppen einstellen. Abbildung 2 stellt die Syntheserouten verschiedener

---

* Der "historisch" gewachsene Begriff Mikrogel ist leider als Bezeichnung für vernetzte Feststoffpartikel mit einer Größe im Nanometerbereich irreführend, da er eher Bezug auf ein gequollenes Makromolekül mit einer Größe im Mikrometerbereich nimmt.

Füllstoffe dar, deren Eigenschaften sich direkt einstellen oder durch eine Modifizierung erhalten lassen. Mit den gestrichelten Pfeilen sind die Mikrogele gekennzeichnet, die in dieser Arbeit nicht beschrieben werden.

Mikrogele lassen sich auch durch eine Vernetzung ihrer Latices erhalten. Bei der radikalischen Vernetzung von Polydienlatices (z. B. BR u. NBR) werden Mikrogele erhalten, die in Abhängigkeit des eingestellten Vernetzungsgrads entropie- bis energieelastische Eigenschaften zeigen (Kap. 3.7). Die verwendeten BR- und NBR-Mikrogele auf Basis von Poly(butadien) und Poly(acrylnitril-co-butadien) weisen einen Durchmesser von 100 und 121 nm auf. Bei der Vernetzung wird der Großteil der anfänglich vorhandenen Doppelbindungen nicht umgesetzt. Die Mikrogele werden deshalb, im Gegensatz zum PS-Mikrogel und den klassischen Füllstoffen Ruß und Kieselsäure, bei der S-Vulkanisation chemisch an den Matrixkautschuk gebunden. BR- und NBR-Mikrogel müssen daher als reaktive Füllstoffe eingestuft werden. Ihre nicht umgesetzten Doppelbindungen erlauben darüber hinaus in einem weiteren Reaktionsschritt eine Modifikation mit verschiedenen Substituenten: Bromgruppen (Br-BR) [23], Epoxidgruppen (E-BR) [24], Hydroxidgruppen (HO-BR), Succinsäureanhydridgruppen (SA-BR), u. a.

Die genannten funktionellen Gruppen können zur Einführung von kurz- oder langkettigen Pfropfästen mittels einer Veresterung, Veretherung oder Bildung von CC-Bindungen genutzt werden, und auch die Kieselsäure läßt eine Pfropfung mit Alkoxysilanen zu. Weiterhin können die funktionellen Gruppen zu einer Pfropfpolymerisation von der Partikeloberfläche genutzt werden [25]. Auf die resultierenden polymermodifizierten Partikel wird in dieser Arbeit nicht eingegangen. Durch die Wahl unreaktiver oder reaktiver Pfropfäste kann an gefüllten Vulkanisaten untersucht werden, inwieweit eine Abschirmung der Partikel durch unreaktive Pfropfäste oder eine chemische Bindung der Partikel an den Matrixkautschuk durch reaktive Pfropfäste zu einer Veränderung der Werkstoffeigenschaften führt (Kap. 3.8).

Alle verwendeten Füllstoffe weisen ein äußerst großes Oberfläche/Volumen-Verhältnis der Partikel auf. 1 g BR-Mikrogel mit einem Partikeldurchmesser von 100 nm weist beispielsweise eine Oberfläche von 60 m^2 auf. Die Oberfläche dieser Nanopartikel entspricht der Kontaktfläche in einem zweiphasigen polymeren Werkstoff, dessen Morphologie durch die Summe der Wechselwirkungskräfte dieser Partikel mit der umgebenden Polymermatrix sowie der Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln hervorgerufen wird. Die Bedeutung der Phasengrenzfläche besteht jedoch nicht ausschließlich in der örtlichen Lokalisierung der Wechselwirkung. Vielmehr prägt die chemische Oberflächenstruktur beider Phasen den Typ und die Stärke der wirksamen Wechselwirkungskräfte. Der Hauptunterschied der eingesetzten Füllstoffe besteht in den verschiedenen chemischen Gruppen an ihrer Oberfläche sowie der Größe der zur Verfügung gestellten Oberfläche. Das mögliche Wechselwirkungsspektrum reicht hierbei von schwachen Dispersionskräften des Rußes sowie des BR- und des PS-Mikrogels über polare Bindungskräfte des NBR-Mikrogels bis zu den starken Wasserstoffbrückenbindungen der Kieselsäure. Chemische Bindungen, die den stärksten Bindungstyp darstellen, können schließlich mit BR-, Br-BR-, NBR-Mikrogel oder silanisierter Kieselsäure durch Covulkanisation (Pfropfung) realisiert werden. Mit einer Auswahl maßgeschneiderter Füllstoffe können somit die physikalischen Eigenschaften gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit von den

Partikeleigenschaften (Steifigkeit, Glasübergangstemperatur) sowie der Partikel-Partikel- und Partikel-Matrix-Wechselwirkung untersucht werden.

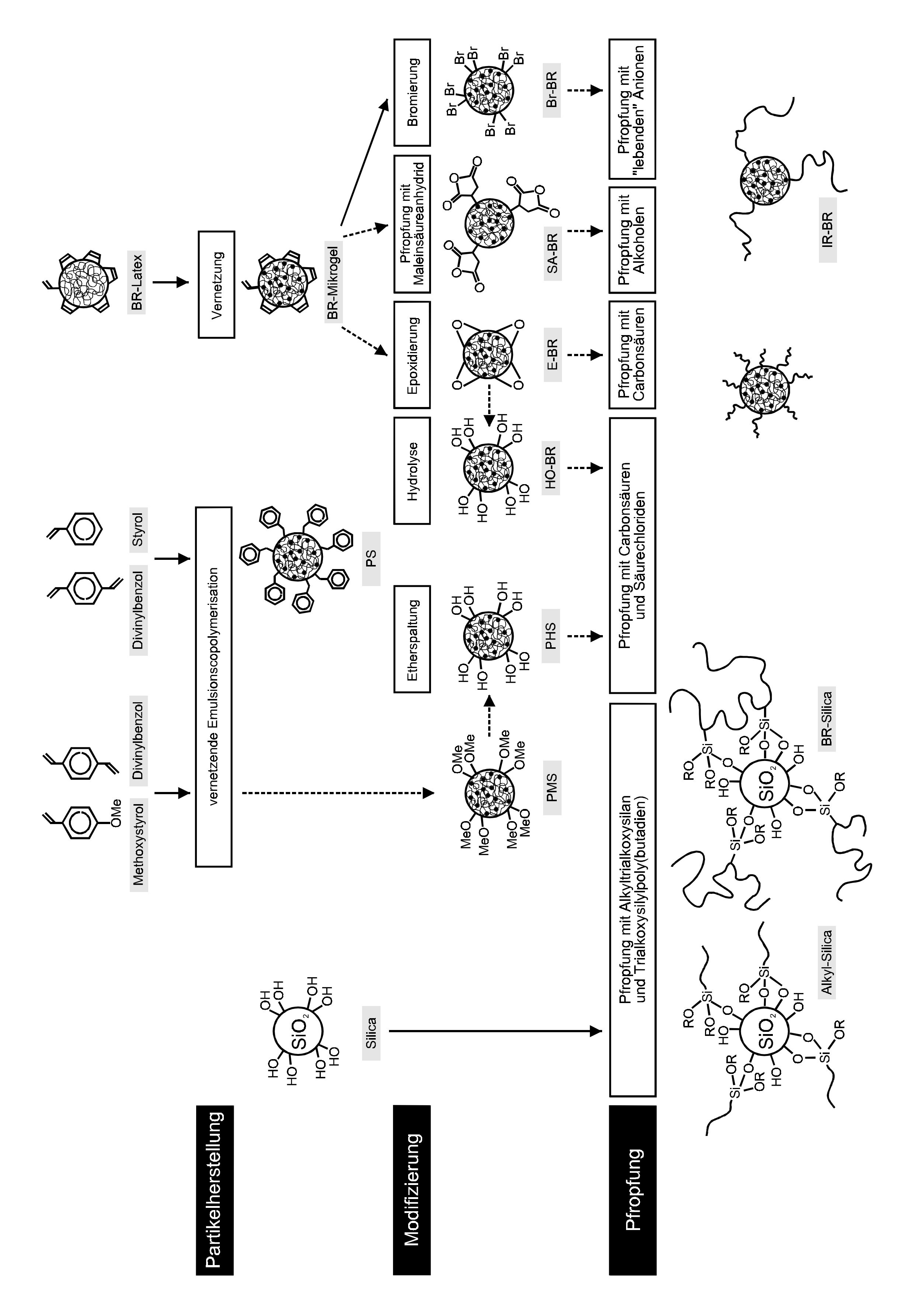


Abb. 2: Strategien der Füllstoffsynthese, Modifikation und Pfropfung.

3.2 Beschleunigte Schwefelvernetzung

Entsprechend der Theorie der Gummielastizität von FLORY [26] ist die retraktive Widerstandskraft eines Polymers in der Schmelze gegenüber einer äußeren Verformung proportional zur Anzahl der netzwerkbildenden Polymerketten pro Volumen. Eine netzbildende Polymerkette ist ein Polymersegment zwischen zwei Netzknoten. In einem unvernetzten Hochpolymer ergeben sich Netzknoten lediglich durch die Restriktion von Verschlaufungen der Polymerketten (physikalische Netzknoten). Die Knüpfung von chemischen Bindungen zwischen zwei Polymerketten, beispielsweise bei der Vulkanisation von Kautschuken, steigert die Anzahl der netzwerkbildenden Polymerketten durch die Bildung chemischer Netzknoten. Nach einer Übersicht von MORRISON und PORTER [27] ist die Steifigkeit (Modul) und die Härte eines schwefelvernetzten Elastomers nur von der Vernetzungsdichte abhängig. Andere physikalische und chemische Eigenschaften werden jedoch in komplexer Weise auch von der Netzknotenstruktur (mono-, di- und polysulfidische Netzknoten) und/oder der Hauptkettenmodifizierung (Schwefelseitengruppen, cyclische Sulfidgruppen) und den Umlagerungen von olefinischen Gruppen beeinflußt. Neben der Vernetzungsdichte sind zum Beispiel die Reißfestigkeit und die Wärmebeständigkeit auch von der Netzknotenstruktur abhängig, wohingegen die Glasübergangstemperatur neben der Netzknotendichte auch von der Hauptkettenmodifizierung abhängt [28, 29, 30]. CORAN [31] gibt in Abbildung 3 eine schematische Übersicht über die Abhängigkeit einiger Vulkanisateigenschaften von der Vernetzungsdichte ungefüllter Elastomere.

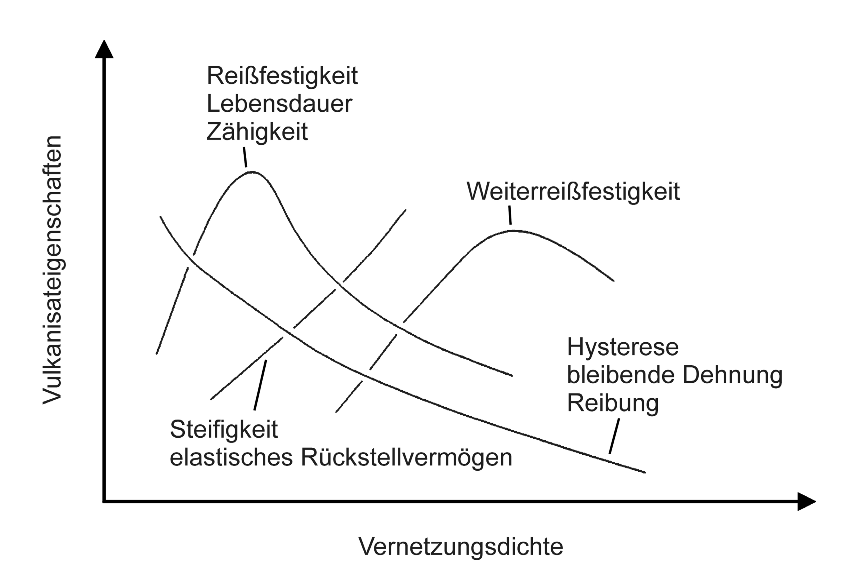


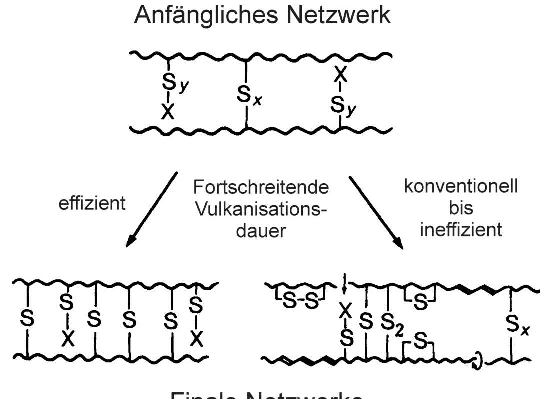
Abb. 3: Schematische Übersicht der Vulkanisateigenschaften ungefüllter Elastomere als Funktion der Vernetzungsdichte [31].

Bei der CBS-beschleunigten Schwefelvulkanisation von Polydienen erfolgt entsprechend Schema 1 eine intermolekulare Vernetzung durch die Knüpfung von Schwefelbrücken zwischen allylischen Zentren des Kautschuks. In der ersten Reaktionsstufe bildet das CBS mit dem Schwefel „monomeres“ Dibenzothiazylpolysulfid, welches in der zweiten Stufe einen Benzothiazylrest durch Polymer (Allylposition) substituiert. Das jetzt „polymere“ Polysulfid substituiert in einem zweiten Schritt den verbleibenden Benzothiazylrest durch Polymer. Aus den hierbei entstandenen polysulfidischen Netzknoten bilden sich in

der letzten Reaktionsstufe, entweder direkt oder über Intermediate, Netzknoten mit einer charakteristischen Länge der Schwefelkette, die von der Temperatur, der Schwefelkonzentration, der Kautschukreaktivität und dem Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis (B/S) abhängt.

Schema 1: Sulfenamid beschleunigte Schwefelvulkanisation [31].

Nach CHAPMAN und PORTER [32] wird die Umwandlung der Netzknoten von Austauschreaktionen zwischen Schwefelketten, dem Abbau von Netzknoten und Hauptkettenmodifizierungen begleitet (Schema 2). Bei konstanter Schwefelkonzentration resultiert in der effizienten Vulkanisation (hohes B/S-Verhältnis) eine größere Netzknotendichte [33] verbunden mit einem größeren Anteil monosulfidischer Netzknoten und Benzothiazylpolysulfidseitengruppen, als bei der konventionellen Vulkanisation (niedriges B/S-Verhältnis). Bei konstanter Beschleuniger- und Schwefelkonzentration ergibt sich eine höhere Netzknotendichte, einhergehend mit einem größeren Anteil kurzkettiger Schwefelnetzknoten, auch durch die Wahl einer höheren Aktivatorkonzentration (ZnO und Stearinsäure) [31, 33].



Schema 2: Abhängigkeit der Netzknotenstruktur vom B/S-Verhältnis [32].

3.2.1 Theoretische Aspekte zum Einfluß der Polymerstruktur

Nach Untersuchungen von BÜHRING [34] beeinflußt die Struktur des Polymers neben der Reaktionsgeschwingigkeit auch die Anzahl der gebildeten Schwefelbrücken (Netzknotendichte). Bei einem Vergleich weist Poly(1,4-cis-butadien) gegenüber ebenfalls 1,4-cis-verknüpftem Polyisopren (NR) eine 38 % höhere Vernetzungsdichte auf. Bei der Vulkanisation von Butadienkautschuken variierender Mikrostruktur ergibt sich eine Abnahme der Netzknotendichte mit dem Gehalt der 1,2-verknüpften Einheiten des BR. Vinyl- und Methylgruppen schirmen das allylische Kohlenstoffzentrum, an dem die S-Brücke gebildet wird, sterisch ab. Methylgruppen deaktivieren wegen ihres σ-Donoreffekts die allylischen Kohlenstoffatome des NR gegenüber einer an diesem Zentrum erfolgenden nukleophilen Substitution. Zudem senken Methyl- und Vinylseitengruppen die Packungsdichte der Polymere, so daß die Polymerketten nur wenige Verschlaufungen aufweisen. Da Verschlaufungen als physikalische Netzknoten fungieren, weisen Polymere mit Seitengruppen in der Schmelze einen niedrigen Plateaumodul [35] und in vernetztem Zustand eine geringe Gesamtnetzknotendichte (bei ansonsten gleicher Reaktivität) auf.

In Butadien-Styrol-Copolymeren sinkt die Netzknotendichte mit dem Styrolgehalt. Die raumerfüllenden Phenylseitengruppen bewirken neben der sterischen Abschirmung des allylischen Kohlenstoffzentrums auch die Abnahme ihrer Konzentration. Bedingt durch die hiermit verbundene Zunahme des molaren Vernetzer-Polydienverhältnisses steigt die Netzknotendichte bei einem hohen Styrolgehalt wieder an, wenn sie mit der Polydienkonzentration normiert wird.

Detaillierte Untersuchungen zur Abhängigkeit der Vernetzungsdichte vom Nitrilgehalt von Acrylnitril-Butadien-Copolymeren liegen nicht vor. Ergebnisse von SCHEELE [36 - 38] legen nahe, daß die Vernetzungsdichte mit dem Nitrilgehalt steigt, da in Verbindung mit einer hohen Vernetzungsausbeute ausschließlich monosulfidische Netzknoten gebildet werden. Hierzu im Widerspruch steht jedoch eine Untersuchung von SIMS et al. [39], die auch di- und polysulfidische Netzknoten nachweisen.

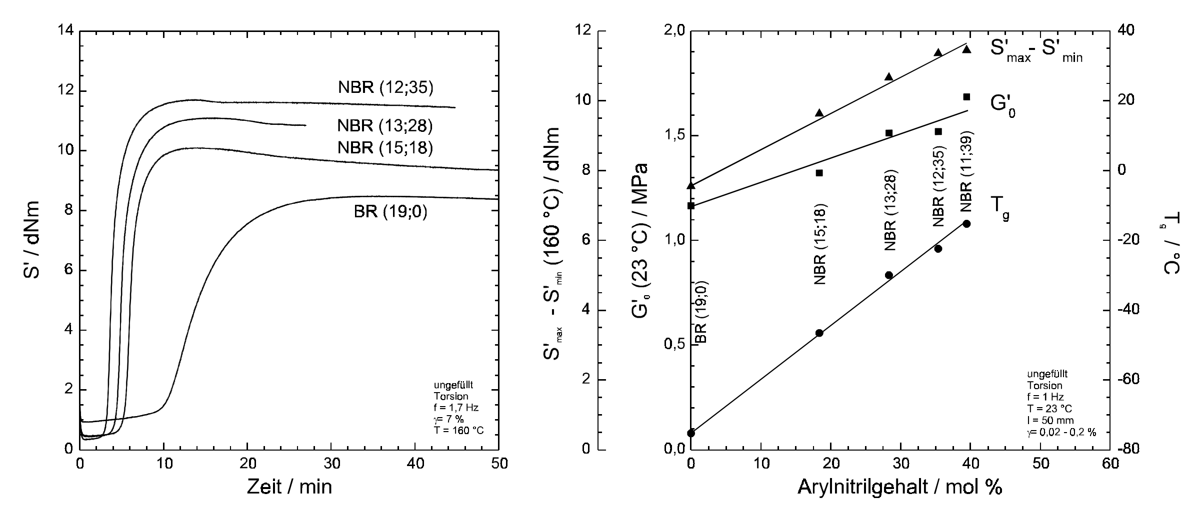


Abb. 4: Vulkanisationsisothermen in Abhängigkeit des Kautschuknitrilgehalts.
Abb. 5: Physikalische Eigenschaften in Abhängigkeit des Kautschukacrylnitrilgehalts.

Aus eigenen vulkametrischen Untersuchungen der CBS-beschleunigten S-Vulkanisation ergibt sich eine Verringerung der Inkubationszeit sowie ein Anstieg des Drehmomentmaximums S'_{max} und der Drehmomentdifferenz (S'_{max} - S'_{min}) mit dem Kautschukacrylnitrilgehalt (Abb. 4 u. 5). Dieses kann mit einer Aktivierung des allylischen Kohlenstoffzentrums für einen nucleophilen Angriff des Vernetzungsagens erklärt werden. Der σ-Akzeptoreffekt der Cyanogruppe überwiegt hierbei offenbar die von ihr verursachte sterische Abschirmung. Da die Drehmomentdifferenz linear von der Netzknotendichte abhängt, folgt aus dem Anstieg des Nitrilgehalts von 39 mol % zwischen dem nitrilfreien Poly(butadien) BR (19;0) und dem hoch nitrilhaltigen NBR-Kautschuk (11;39) eine Zunahme der Netzknotendichte von 52 %. Diese ruft einen 45 %igen Anstieg des dynamischen Speichermoduls G'_0 von 1,2 zu 1,7 MPa hervor. Es zeigt sich, daß eine Variation der Kautschukmikrostruktur bei gleicher Vernetzerdosierung zu Unterschieden im physikalischen Eigenschaftsbild führt, die durch eine variierende Netzknotendichte bedingt werden. Alle Änderungen der physikalischen Vulkanisateigenschaften sind jedoch gering gegenüber der durch Füllstoffe hervorgerufenen Verstärkung (G'_0 = 7,9 MPa / E-BR / Ruß N115 / Φ = 0,20).

3.2.2 Theoretische Aspekte zum Einfluß von Füllstoffen

In Gegenwart von Füllstoffen ist während der beschleunigten S-Vulkaniation von Polydienen eine Beeinflussung des Vernetzungschemismus durch funktionelle Gruppen der Füllstoffoberfläche denkbar. Weiterhin könnten die klassischen Füllstoffe Ruß und Kieselsäure mit ihrer hohen spezifischen Oberfläche als Adsorbentien sowie polymere Füllstoffe als Absorbentien für Kautschukchemikalien wirken. Hierdurch veränderte Beschleuniger/Schwefel- und Zink/Schwefel-Verhältnisse würden die resultierende Netzknotendichte beeinflussen.

3.2.2.1 Ruß

PORTER kommt bei Untersuchung der S-Vulkanisation in Gegenwart verschiedener Rußtypen zu dem Ergebnis, daß Ruß nur einen geringen Einfluß auf die Vulkanisation hat. Bei konventioneller Dosierung des Vernetzungssystems (niedriges B/S-Verhältnis) wird neben einer Reaktionsbeschleunigung eine Verringerung des Schwefelgehalts der Netzknoten bei konstanter Netzknotendichte beobachtet [40, 41]. Die in der Kautschukindustrie verwendeten Standardruße sind deshalb entsprechend der ASTM-Norm D 1765 als N-Typ (z. B. N115) klassifiziert [42], das bedeutet, daß sie die Vernetzungsgeschwindigkeit nicht verändern.

3.2.2.2 Kieselsäure

Im Gegensatz zu Ruß retardiert Kieselsäure die S-Vulkanisation [43] und setzt die Vernetzungsdichte herab [44, 45, 46]. Dieses ist verbunden mit einem hohen polysulfidischen [45] und geringen mono- und disulfidischen Netzknotenanteil [47]. Es wird beobachtet, daß die Retardierung direkt proportional zur Gesamtoberfläche der eingesetzten Kieselsäure ist [43, 48]. Aus diesen Befunden ergibt sich, daß die Kieselsäure während des Mischens und der Vulkanisation polare Bestandteile des Vernetzungssystems adsorptiv der Kautschukphase entzieht. Aus der Verträglichkeit der Kautschukchemikalien mit dem

Kautschuk und der Kieselsäure (Tab. 1) sowie der beobachteten Vulkanisationscharakteristik läßt sich folgern, daß hauptsächlich eine Adsorption des Zinkoxid erfolgt. Da das Konzept der inkrementellen Berechnung des Löslichkeitsparameters δ (Kap. 3.5.1.3) bei ionischen Verbindungen sowie polaren Verbindungen, die viele Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, an seine Grenzen stößt, sollten die δ-Parameterwerte von Zinkoxid und Kieselsäure in der Tabelle lediglich als Schätzwerte betrachtet werden. Ein Vergleich des Löslichkeitsparameters der Stearinsäure mit der kurzkettigen, homologen Essigsäure zeigt, daß die Carboxylgruppe eine hohe Polarität aufweist, so daß eine Adsorption auf der Kieselsäure trotz ihres insgesamt sehr geringen δ-Parameters zu erwarten ist. Gleiches gilt für Zinkstearat, das durch eine Kondensation von Zinkoxid und Stearinsäure gebildet wird. KRALEVICH und KOENIG [49] detektieren in diesem Zusammenhang IR-spektroskopisch eine Reduktion der Zinkstearatkonzentration in Kautschukmischungen bei Gegenwart von Kieselsäure. Stearinsäure und Zinkstearat könnten hierbei durch eine „orientierte" Adsorption (Tensid) ihrer polaren Kopfgruppe auf der Kieselsäureoberfläche und ihrer unpolaren Alkylkette im Kautschuk der Kautschukmatrix entzogen werden.

Tab. 1: Löslichkeitsparameter der Mischungsbestandteile.

Mischungsbestandteile	Reaktionsprodukte und Analoga	δ bei 25 °C $J^{0,5}m^{-1,5}$
Kautschuk BR (19;0)		17597[a]
Kieselsäure[d]		36000 – 40000[a]
Ruß		23500[b]
Stearinsäure		18668[a]
	Essigsäure	22839[a]
	Essigsäure: Assoziat - freie Säure	18803[b] – 26619[c]
Zinkoxid		53000[a]
	Zinkstearat	18740[a]
	Zinkacetat	23828[a]
Schwefel		16849[a]
CBS, Beschleuniger		21891[a]
	MBT, Beschleunigerfragment	23387[a]

a: abgeschätzt nach FEDORS [50] (Inkrementsystem)
b: abgeschätzt nach HOY [51] (Inkrementsystem)
c: Meßwert HOY [51]
d: zum Vergleich Al_2O_3 δ = 32800 $J^{0,5}m^{-1,5}$ [52]

Die Adsorption von Schwefel und Beschleuniger sowie ihrer Reaktionsprodukte sollte wegen der großen δ-Parameterdifferenz zur Kieselsäure eine geringe Rolle spielen. Berechnungen mit der CBS-Adsorptionsisotherme (bestimmt in xylolischer Kieselsäuredispersion, 120 °C) ergeben jedoch, daß circa 84 % des CBS einer Standardkautschukrezeptur (1 phr CBS, 50 phr Kieselsäure) von der Kieselsäure adsorbiert werden [53]. Langsam verlaufende Desorptionsprozesse können deshalb geschwindigkeitsbestimmend für die Vulkanisationsreaktion werden und zu der beobachteten Retardierung führen. Die

Verringerung des Beschleuniger/Schwefel-Verhältnisses im Kautschuk führt zu der beobachteten Reduktion der Vernetzungsdichte in Verbindung mit einem Anstieg des Schwefelgehalts der Netzknoten. In Praxismischungen wird die Kieselsäureoberfläche deshalb alkyliert oder mit polaren, hochmolekularen Adsorbentien (z. B. Polyethylenglykol) belegt, die eine Adsorption von Vernetzungschemikalien mindern [49].

3.2.2.3 Mikrogel

Mikrogel-gefüllte Vulkanisate stellen einen Sonderfall phasenseparierter Polymermischungen dar. Die Verteilung der Vernetzungschemikalien ergibt sich in der Kautschukmischung entsprechend ihrer Löslichkeit durch die jeweilige Löslichkeitsparameterdifferenz zu dem Kautschuk [54]. Bei einem Diffusionskoeffizient des Schwefels in Standardkautschuken von $D = 3 \cdot 10^{-7}\ cm^2 / s$ (60 °C, NR u. SBR [55]) kann innerhalb weniger Sekunden die Diffusion großer Substanzmengen über Distanzen im Mikrometerbereich erfolgen. Mikrogele mit einem Durchmesser von 100 nm sind also in der Lage, der Kautschukmatrix beim Mischen sehr schnell absorptiv Vernetzungschemikalien zu entziehen [56]. FRÜH [24] kann an BR-Mikrogel-gefüllten SBR-Vulkanisaten nachweisen, daß die Kautschukvernetzungsdichte durch die Vernetzerabsorption des Mikrogels gegenüber gleich rezeptierten, ungefüllten Vulkanisaten vermindert ist. Während der Vulkanisation erfolgt eine Diffusion (Schwefel: $D = 10 \cdot 10^{-7}$ bis $50 \cdot 10^{-7}\ cm^2 / s$, 150 °C, SBR [56]) von Vernetzungschemikalien in die Polymerphase mit der größeren Reaktionsgeschwindigkeit, da in dieser Phase die Konzentration der betreffenden Substanzen durch ihre Umsetzung unter die Anfangskonzentration absinkt. Bei einer Variation der Matrixmikrostruktur führt somit der Löslichkeitsparameterwechsel in Kombination mit der Änderung der Reaktivität (Kap. 3.2.1) zu einer differierenden Vernetzungsdichte des polymeren Füllstoffs (bei Polydienen) und der Kautschukmatrix. Die Bestimmung der Vernetzungsdichte von CBS-beschleunigten NR/NBR-Vulkanisaten (50/50, 41 % ACN) von TINKER [28, 57] ergibt ein Verhältnis der Netzknotendichten von 1,3 (49/36 in mol / m^3 NR/NBR). Da die Kombination dieser beiden Kautschuke fast die größtmögliche Löslichkeitsparameterdifferenz von Polydien-Standardkautschuken darstellt und ihre Reaktivität ähnlich ist, ergibt sich bei allen anderen Polydienkautschukkombinationen eine geringere Ungleichverteilung der Vernetzungschemikalien [30]. Für BR- und NBR-Mikrogel-gefüllte Vulkanisate bedeutet dieses, daß die Netzknotendichte des Füllstoffs und der Matrix fast unabhängig von der Mikrostruktur ist. Verglichen mit der peroxidischen Vorvernetzung der Mikrogelpartikel, ist zudem die Zunahme ihrer Netzknotendichte durch die S-Vulkanisation gering.

3.3 Füllstoffvolumenbruch

3.3.1 Theoretische Aspekte der Füllstoffverstärkung - Verstärkungsmechanismen

Die viskoelastischen Eigenschaften der Elastomere können durch die Zugabe von Nanopartikeln (Füllstoffen) verbessert werden. Gegenüber dem ungefüllten Vulkanisat verbesserte Werkstoffeigenschaften (Bruchspannung, Bruchdehnung, Abriebfestigkeit, Steifigkeit) werden im allgemeinen Sprachgebrauch als Verstärkung bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Verstärkung vorwiegend am Beispiel der Steifigkeit diskutiert, die mit der Menge des eingesetzten Füllstoffs ansteigt (Zunahme des Speichermoduls, s. nächste Abschnitte). Daneben hat auch die Dispersion (Kap. 3.4), Größe (Kap. 3.6) und Härte (Kap. 3.7) der Partikel sowie die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und die Wechselwirkung mit dem Kautschuk (Kap. 3.5 u. 3.8) einen Einfluß auf die Vulkanisateigenschaften.

3.3.1.1 Hydrodynamische Verstärkung

Bei einem niedrigen und mittleren Füllstoffvolumenbruch Φ (Volumenquotient des Füllstoffs und des Kautschuks) liegen die Füllstoffpartikel separiert oder in Form separierter Agglomerate in der Kautschukmatrix vor (Abb. 6). Weisen die Partikel eine wesentlich größere Steifigkeit als die umgebende Kautschukmatrix auf, so führt eine äußere Kraft lediglich zu einer Deformation der elastomeren Phase. Der Partikelanteil senkt das deformierbare Volumen eines Probekörpers, so daß bei gleicher äußerer Deformation ein Dehnungsanstieg der Kautschukmatrix resultiert. Die hiermit verbundene Zunahme des Moduls kann in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs mit einem weiterentwickelten EINSTEINschen Viskositätsgesetz [58] beschrieben werden (hydrodynamische Verstärkung). In diesem wurde von SMALLWOOD [59] die Viskosität durch den YOUNG-Modul (hierzu analog ist der Speichermodul gefüllter Vulkanisate bei geringer Deformation G'_0) ersetzt, und von GUTH und GOLD [60, 61] wurde ein quadratischer Term hinzugefügt, der bei einem mittleren Füllstoffvolumenbruch die Wechselwirkung zwischen den Partikeln berücksichtigt (Gl. 1). Bei einem niedrigen Füllstoffvolumenbruch ist der beobachtete Modul dann in erster Näherung proportional zum Modul der ungefüllten Kautschukmatrix G_M.

$$G'_0 = G'_M\,(1 + 2{,}5\Phi + 14{,}1\Phi^2) \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Mit dieser als EINSTEIN-GUTH-GOLD-Gleichung bekannten Beziehung kann bei niedrigen Füllstoffvolumenbrüchen die hydrodynamische Verstärkung separiert vorliegender sphärischer Partikel, wie zum Beispiel Glaskugeln [62] oder MT-Ruß [63], beschrieben werden. Bei der Verwendung strukturierter Furnaceruße, die eine hohe spezifische Oberfläche und eine geringe Primärpartikelgröße aufweisen, ergibt sich jedoch eine Abweichung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Modul. Nach dem Konzept des eingeschlossenen Kautschuks (Occluded Rubber) von MEDALIA [64] wird der Teil des Kautschuks, der in Zwickelbereichen der Rußaggregate eingeschlossen ist, vor einer äußeren Deformation abgeschirmt. In Gleichung 1 wird deshalb Φ durch einen von der Rußstruktur abhängigen effektiven Füllstoffvolumenbruch Φ_{eff} ersetzt, der den abge-

schirmten Volumenanteil des Kautschuks berücksichtigt (Gl. 2). Die Berechnung des effektiven Füllstoffvolumenbruchs wird mit Werten der strukturabhängigen Dibutylphthalataufnahme (DBP-Zahl) des Rußes durchgeführt. Der abgeschirmte Volumenanteil muß hierbei mit dem empirischen Faktor 0,5 gewichtet werden (Gl. 3) [64].

$$G'_0 = G'_M\,(1 + 2{,}5\Phi_{eff} + 14{,}1\Phi_{eff}^2) \qquad \text{(Gl. 2)}$$

$$\Phi_{eff} = 0{,}5\Phi\big(1 + [1 + 0{,}02139(DBP)] / 1{,}46\big) \qquad \text{mit DBP in } [cm^3 / g] \qquad \text{(Gl. 3)}$$

Bei Verwendung von Füllstoffen, die eine hohe spezifische Oberfläche und eine geringe Primärpartikelgröße aufweisen (Ruß, Kieselsäure, modifizierte Kieselsäure), zeigt sich, daß der effektive Füllstoffvolumenbruch abhängig von der Deformation, der Temperatur und der Oberflächenaktivität des Füllstoffs ist [65]. Dieses bedeutet zum einen, daß sich in Abhängigkeit der Verformung der abgeschirmte Kautschukanteil ändert. Zum anderen ergibt sich daraus, daß die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung bei Füllstoffen mit einer hohen spezifischen Oberfläche ebenfalls den effektiven Füllstoffvolumenbruch beeinflußt. Eine gute Wechselwirkung führt zu einer adsorptiven Immobilisierung des Matrixkautschuks. Da adsorbierte Polymerketten in ihrer Mobilität eingeschränkt sind, wirken sie hydrodynamisch verstärkend, und ihr Volumen muß dem Füllstoffvolumen zugerechnet werden. Eine Verminderung der Kettenmobilität (Spin-Spin-Relaxationszeit) des Kautschuks kann in NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Ruß-gefüllten Kautschukmischungen nachgewiesen werden [66]. Bislang gibt es kein Konzept, das die Abhängigkeit des effektiven Füllstoffvolumenbruchs von der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung und der Phasengrenzfläche berücksichtigt.

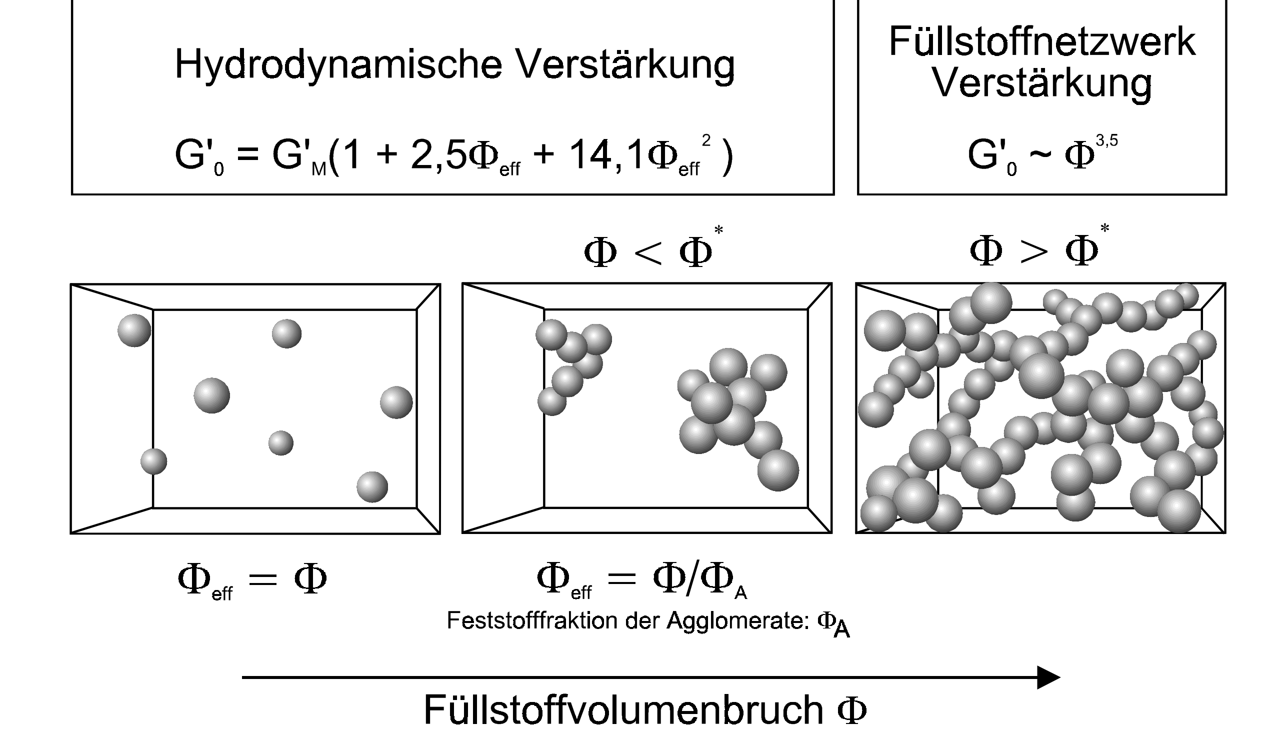


Abb. 6: Schematische Übersicht der Verstärkungsmechanismen (geringe Deformation) von gefüllten Elastomeren in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs.

3.3.1.2 Verstärkung durch das Füllstoffnetzwerk

Bei einem Anstieg des Füllstoffvolumenbruchs steigt die Wahrscheinlichkeit, daß Füllstoffpartikel oder ihre Aggregate miteinander in Kontakt treten. Oberhalb eines kritischen Füllstoffvolumenbruchs Φ^*, der auch Gelpunkt oder Perkolationsschwelle genannt wird, ist die Raumerfüllung der Agglomerate schließlich so groß, daß aus geometrischen Gründen ein dreidimensionales Füllstoffnetzwerk gebildet wird. Durch die Zunahme der Füllstoffassoziation ergibt sich am Gelpunkt eine Änderung der physikalischen Vulkanisateigenschaften. Beispielsweise steigt die Leitfähigkeit Ruß-gefüllter Vulkanisate durch die Bildung des Füllstoffnetzwerks am Gelpunkt um mehrere Dekaden an [67, 68], und der Speichermodul übersteigt die Werte, die mit Gleichung 2 vorausgesagt werden. Oberhalb des Gelpunkts besteht eine Abhängigkeit des Speichermoduls vom Füllstoffvolumenbruch entsprechend einer Potenzfunktion (Gl. 4), hierbei wird ein Exponent m von 3,5 vorausgesagt und experimentell bestätigt [69, 70]. Eine analoge Beziehung ist für den Verlustmodul gültig (Gl. 5).

$$G'_0 \sim k'\Phi^m \qquad \text{(Gl. 4)}$$
$$G''_0 \sim k''\Phi^n \qquad \text{(Gl. 5)}$$

Der in Abbildung 6 schematisch dargestellte Wechsel des Verstärkungsmechanismus führt oberhalb des Gelpunkts zu einer starken Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von der Beanspruchung. Ein Standardversuch zu ihrer Charakterisierung ist die Bestimmung des Speicher- und Verlustmoduls in Abhängigkeit der Deformationsamplitude bei einer dynamischen Belastung. Hierzu wird ein Prüfkörper, beginnend mit niedriger Verformung, einer zyklischen sinoidalen Deformation unterworfen. Ungefüllte Vulkanisate weisen keine und hydrodynamisch verstärkte Vulkanisate ($\Phi < \Phi^*$) nur eine geringe Abhängigkeit ihrer dynamischen Eigenschaften von der Verformung auf. Oberhalb des Gelpunkts durchläuft hingegen der Verlustmodul und der Verlustfaktor gefüllter Vulkanisate - bei einem Anstieg der Deformationsamplitude - ein Maximum, und der Speichermodul zeigt eine starke Abnahme. Wegen der umfangreichen Untersuchungen von PAYNE [71, 72] wird die bereits zuvor bekannte Deformationsabhängigkeit der dynamischen Eigenschaften [73 - 75] auch als PAYNE-Effekt bezeichnet. Die Speichermoduldifferenz zwischen den charakteristischen Plateauwerten der hohen und niedrigen Deformation $\Delta G' = G'_0 - G'_\infty$ wird auf den deformationsabhängigen Beitrag des Füllstoffnetzwerks zurückgeführt. Wenn der Plateauwert bei hoher Deformation G'_∞ meßtechnisch nicht zugänglich ist, wird zur Beurteilung der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung häufig der Plateauwert bei niedriger Deformation G'_0 verwendet. Zu diesem leisten allerdings auch chemisch oder physikalisch an den Füllstoff gebundener Kautschuk, das hydrodynamische Füllstoffvolumen und die Steifigkeit des reinen Kautschuks in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte einen Beitrag (Abb. 7) [71]. Darüber hinaus beeinflussen die Füllstoffdispersion (Kap. 3.4) und die Temperatur [76] den Modul.

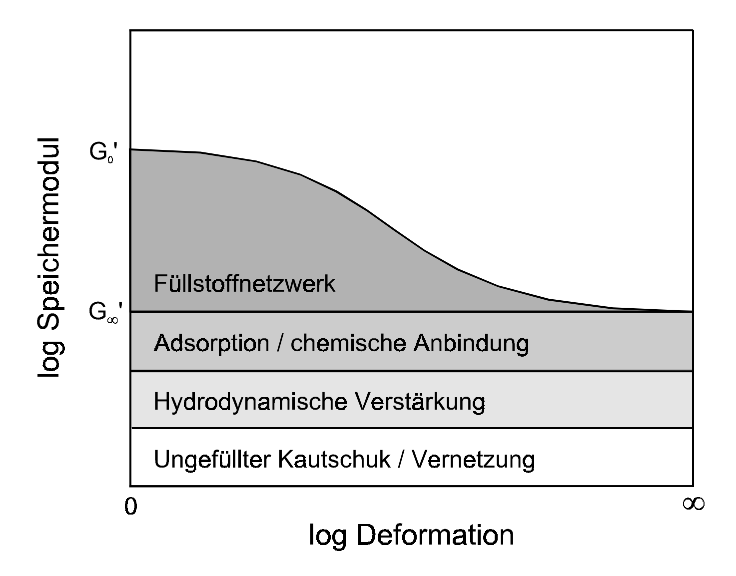


Abb. 7: Schematische Darstellung des dynamischen Speichermoduls in Abhängigkeit der Deformation [71].

Die physikalische Wirkungsweise des Füllstoffs beruht - einer weitgehend akzeptierten Vorstellung zufolge - darauf, daß dessen kleinste dispergierbare Partikel (Mikrogelpartikel, Ruß- und Kieselsäureaggregate) oberhalb des Gelpunkts auf Grund adhäsiver VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen den Partikeln ein Füllstoffnetzwerk bilden. Dieses Füllstoffnetzwerk weist im Fall von harten Partikeln, deren Speichermodul G'_P wesentlich größer als der Speichermodul der Kautschukmatrix G'_M ist ($G'_P >> G'_M$), eine größere Steifigkeit als der reine Kautschuk auf, so daß eine Verstärkung des Werkstoffs beobachtet wird. Eine Verformung des gefüllten Vulkanisats führt allerdings zu einem Bruch des Füllstoffnetzwerks und hat bei ansteigender Deformationsamplitude eine Abnahme des Speichermoduls zur Folge. Bei einer Zerstörung des Füllstoffnetzwerks durch eine große Deformation werden die separierten Partikel lediglich hydrodynamisch verstärkend wirksam, zusätzlich trägt ihre Wechselwirkung mit der Kautschukmatrix zur Steifigkeit bei. Umgekehrt wird bei einer Entlastung der Probe eine Rückerholung des Speichermoduls fast auf den anfänglichen Wert beobachtet, wenn zuvor keine allzugroße Verformung vorgenommen wurde. Eine unvollständige Rückerholung gefüllter Vulkanisate nach einer sehr großen Deformation wird als Spannungserweichung oder MULLINS-Effekt [77] bezeichnet. Die Polymerketten können wegen des erzwungenen Abgleitens von der Füllstoffoberfläche und der dehnungsinduzierten Verstreckung nach der Entlastung des Vulkanisats vermutlich nicht mehr die ursprüngliche Gleichgewichtskonformation einnehmen, so daß eine bleibende Verformung resultiert.

Die Rückerholung gefüllter Vulkanisate kann gut am Beispiel der Kieselsäure gezeigt werden, deren Vulkanisate für eine geringe Rückerholung und eine hohe bleibende Deformation bekannt sind. Kieselsäure-gefüllte NBR-Vulkanisate werden im ersten Deformationszyklus bei zunehmender Deformation einer Scherung von fast 200 % unterzogen (1. Zyklus). Bei einer Auftragung des Speichermoduls gegen die Deformationsamplitude ergibt sich der in Abbildung 7 schematisch gezeigte sigmoidale Verlauf (Abb. 8). Nach einer Lagerung von 1,5 h, die der Rückerholung der Probe dient, wird der Plateaumodul bei geringer Deformation G'_0 bestimmt (2. Zyklus). Die Probe zeigt lediglich eine geringe Rückerholung, da der jetzt gemessene G'_0-Wert nur 68 % des zuvor bei der

ungetesteten Probe bestimmten G'_0-Wertes erreicht. Nach einer zusätzlichen warmen Lagerung (1 h; 75 °C u. 75 h; 50 °C) wird die Probe bei Prüftemperatur temperiert (17,5 h; 23 °C) und erneut mit zunehmender Deformation geschert (3. Zyklus). Hierbei zeigt sich trotz der langen Lagerdauer und der Temperierung nur eine 83 %ige Rückerholung der ursprünglichen G'_0-Werte. Bei der großen Deformation des ersten und dritten Meßzyklus werden die gleichen Plateauwerte des Speicher- und Verlustmoduls erreicht (Abb. 8 u. 9), da der Füllstoff bei dieser Beanspruchung nur noch hydrodynamisch verstärkend wirksam ist und der G'_∞- und G''_∞-Wert unabhängig von der Rückerholung des Füllstoffnetzwerks ist. Hierdurch ergibt sich in der deformationsunabhängigen COLE-COLE-Darstellung beim ersten und dritten Meßzyklus der gleiche Kurvenverlauf bei geringen Speichermodulwerten (Abb. 11).

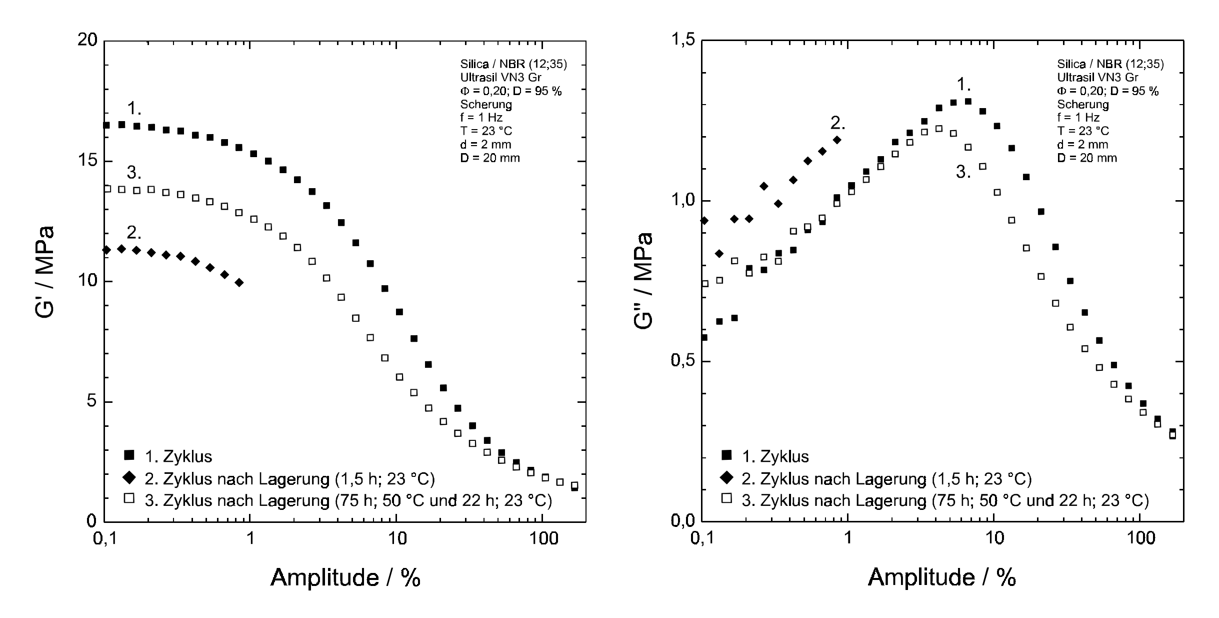


Abb. 8: Dynamischer Speichermodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter NBR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation und der Rückerholung ($\Phi = 0{,}20$).

Abb. 9: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter NBR-Vulkanisate in Abhängigkeit von der Deformation und der Rückerholung ($\Phi = 0{,}20$).

Nach der 200 %igen Deformation wird das Verlustmodul- und Verlustfaktormaximum bei einer etwas geringeren Deformationsamplitude beobachtet. Unterhalb dieser Amplitude bleiben die Verlustmodulwerte unbeeinflußt von der Erstdeformation, so daß sich in diesem Deformationsbereich ein Anstieg des Verlustfaktors bei den folgenden Zyklen ergibt (Abb. 10).

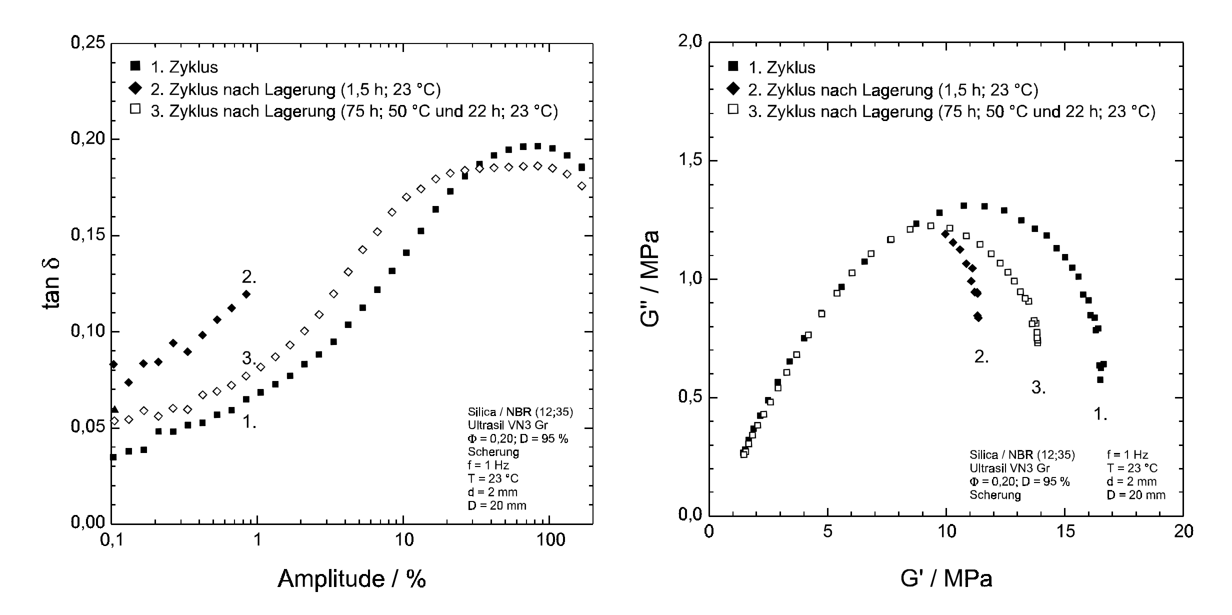


Abb. 10: Verlustfaktor (Scherung) Kieselsäure-gefüllter NBR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation und der Rückerholung ($\Phi = 0{,}20$).

Abb. 11: Ergebnisse des dynamischen Scherversuchs in der COLE-COLE-Darstellung.

Alle folgenden Betrachtungen der verstärkenden Wirkung eines Füllstoffnetzwerks gelten für den HOOKEschen Deformationsbereich, in dem das Elastomer linear-elastische Eigenschaften aufweist und das Füllstoffnetzwerk noch nicht durch eine äußere Deformation geschädigt ist. Bei einer geringen Spannung oder Deformation ist dann der Modul (YOUNG-Modul E oder dynamischer Speichermodul G'_0) entsprechend des HOOKEschen Gesetzes (Gl. 6) eine Proportionalitätskonstante K zwischen der auftretenden Spannung σ und der Dehnung ε.

$$\sigma = K\,\varepsilon \qquad \text{(Gl. 6)}$$

Basierend auf ersten grundsätzlichen Überlegungen von PAYNE [78] zur VAN-DER-WAALS Partikel-Partikel-Wechselwirkung gibt es inzwischen einige Theorien, die die Abhängigkeit des Speichermoduls vom Füllstoffvolumenbruch oder der Deformationsamplitude beschreiben [69, 79 - 81]. Im Netzwerkmodell von KRAUS [82] wirken Partikel-Partikel-Kontakte des Rußes als Federn, deren Steifigkeit K_0 sich im Gleichgewichtsabstand der Partikel δ_0 als Summe eines attraktiven VAN-DER-WAALS-Potentials und eines repulsiven Potentials aus dem resultierenden LENNARD-JONES-Potential ergibt (Gl. 7).

$$K_0 \cong (dF/d\delta) \cong \pi^2 n^2 aA \,/\, 2\delta_0^3 \qquad \text{(Gl. 7)}$$

Die VAN-DER-WAALS-Bindungslänge δ_0 von sphärischen Partikeln mit einem Radius von a = 15 nm beträgt nach einer Abschätzung einige zehntel Nanometer. Bei einer mechanischen Beanspruchung des Partikelnetzwerks ergibt sich der Speichermodul G'_0 aus der Steifigkeit der elastisch effektiven Kontakte K_0, ihrer Anzahl N_0 und der Distanz der Massenschwerpunkte R (Gl. 8). Die beiden letztgenannten Größen können mit der Rußdichte ρ, dem Füllstoffvolumenbruch Φ, der spezifischen Oberfläche S und der DBP-

Zahl ν abgeschätzt werden. Hierbei wird die füllstoffvolumenbruchabhängige Anzahl der Kontakte empirisch an Sphäroiden bestimmt (Gl. 9).

$$G'_0 \cong (11\, K_0 N_0 R^2 / 32) + G'_\infty \qquad \text{(Gl. 8)}$$

$$G'_0 \sim K_0 \Phi^2 \rho S \alpha^{0,57} (2 + 18{,}5\alpha^2 \Phi^2) + G'_\infty \qquad \text{mit } \alpha = (2 + 2\rho\nu) / \pi \qquad \text{(Gl. 9)}$$

Mit diesem Ausdruck kann gut der dynamische Speichermodul Ruß-gefüllter Vulkanisate bei mittleren und hohen Füllstoffvolumenbrüchen bestimmt werden. Es zeigt sich, daß der Speichermodul von der Summe zweier Potenzfunktionen des Füllstoffvolumenbruchs abhängig ist (Gl. 10). Diese können bei einem hohen Füllstoffvolumenbruch durch eine Potenzfunktion mit einem Exponenten von ungefähr 3,5 angenähert werden.

$$G'_0 \sim k_1 \Phi^2 + k_2 \Phi^4 + k_3 \qquad \text{(Gl. 10)}$$

Das Modell des Füllstoffnetzwerks von HEINRICH und KLÜPPEL [83] baut im Unterschied dazu nicht auf einer detaillierten Beschreibung der Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln auf, sondern betrachtet die geometrische Netzwerkstruktur als wesentlich. Dabei wird davon ausgegangen, daß Füllstoffpartikel nach ihrer mechanischen Dispergierung in der Polymermatrix fluktuieren können (Kap. 3.5.1.2). Die Größenordnung dieser Bewegung ist durch die mittlere Distanz zwischen den Verhakungspunkten der Polymerketten vorgegeben. Da die thermische Bewegungsenergie der Partikel wesentlich kleiner als ihre Wechselwirkungsenergie ist, haften benachbarte Partikel bei einem Kontakt irreversibel aneinander und bilden oberhalb des Gelpunkts ein Füllstoffnetzwerk. Weil die eingeschränkte Mobilität der Partikel bei hohen Füllstoffkonzentrationen nicht zu einer Einschränkung ihrer Agglomeration führt, handelt es sich um einen kinetisch gesteuerten Agglomerationsprozeß. In diesem wird ein selbstähnliches Partikelnetzwerk gebildet, dessen fraktale Überstruktur durch eine massenfraktale Dimension von $d_f = 1{,}8$ gekennzeichnet ist. Bei einer Beanspruchung gefüllter Vulkanisate werden nur die Äste im Rückgrat des Netzwerks deformiert, deren fraktale Dimension einen Wert von $d_{f,B} = 1{,}3$ aufweisen. Der Modul dieser elastisch wirksamen Äste kann berechnet werden, wenn der Modul der Partikel G'_P bekannt ist und die Äste als deformierbare Stäbe betrachtet werden. Bei einer durch die fraktale Dimension vorgegebenen Struktur ergibt sich eine Abhängigkeit des Netzwerkmoduls vom Füllstoffvolumenbruch, dem Feststoffanteil der Partikel x_P und vom Modul der Partikel entsprechend einer Potenzfunktion mit dem Exponenten von 3,5 (Gl. 11). Der Feststoffanteil der Partikel beschreibt die Struktur der Partikel und ist der Quotient des verdrängten Volumens im Verhältnis zum tatsächlich ausgefüllten Volumen. Bei strukturierten Rußaggregaten besitzt der Feststoffanteil der Partikel einen Wert von $x_P = 0{,}37 - 0{,}47$ [84]. Nicht strukturierte, kugelförmige Mikrogelpartikel weisen hingegen einen Wert von $x_P = 1$ auf.

$$G'_0 \cong G'_P \left(\frac{\Phi}{x_P} \right)^{\frac{3+d_{f,b}}{3-d_f}} \approx G'_P \left(\frac{\Phi}{x_P} \right)^{3,5} \qquad \text{(Gl. 11)}$$

Da adsorptiv auf der Füllstoffoberfläche immobilisierter Kautschuk zu einem Anstieg des Füllstoffvolumenbruchs führt, muß in Gleichung 11 der effektive Füllstoffvolumenbruch Φ_{eff}

berücksichtigt werden. Dieser kann bei kugelförmigen Partikeln bekannten Durchmessers d und bekannter Immobilisatdicke Δ mit dem Füllstoffvolumenbruch berechnet werden (Gl. 12). Hierbei wird das Ausschlußvolumen im Kontaktbereich von Partikeln teilweise berücksichtigt.

$$\Phi_{eff} = \left(\frac{(d+2\Delta)^3 - 6d\Delta^2}{d^3} \right) \cdot \Phi \qquad \text{(Gl. 12)}$$

Mit Gleichung 10 kann gut die Volumenbruchabhängigkeit des Speichermoduls beschrieben werden. Durch die Einbeziehung der Kautschukadsorbatschicht in den Füllstoffvolumenbruch (und die Einbeziehung der spezifischen Oberfläche im Modell von KRAUS) wird versucht, die Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk zu berücksichtigen. Da die Schichtdicke des Adsorbats abhängig von der Wechselwirkungsstärke zwischen dem Füllstoff und dem Polymer ist und im Regelfall nicht bekannt ist, sollte der Versuch unternommen werden, die Wechselwirkung selbst zu charakterisieren (Kap. 3.5).

3.3.1.3 Weitere Verstärkungsmodelle

Zur Beschreibung der Verstärkung von Elastomeren durch Füllstoffe wurde, als Gegenentwurf zum ausführlich diskutierten Modell des Füllstoffnetzwerks, das Polymeradsorptionsmodell entwickelt [85 - 88]. In diesem wird ein Anstieg der Vernetzungsdichte und des Speichermoduls lediglich durch die Adsorption von Polymerketten auf der Oberfläche des Füllstoffs beschrieben. Die Amplitudenabhängigkeit des dynamischen Speichermoduls ergibt sich aus einer deformationsinduzierten Desorption und Adsorption der Polymerketten. Mit dem Modell der Polymeradsorption können die dynamischen Vulkanisateigenschaften in Abhängigkeit der Deformation gut modelliert werden, jedoch widersprechen einige grundlegende Eigenschaften gefüllter Elastomere diesem Modell. Beispielsweise ist der Speichermodul keine Funktion der Phasengrenzfläche zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk (Kap. 3.6.2.2), sondern statt dessen eine Funktion des Interpartikelabstands (Kap. 3.6.2.3). Des weiteren bewirken hochpolare Füllstoffe (Kieselsäure) in unpolaren Kautschuken (NR) bei gleicher Dispersion und Phasengrenzfläche (spezifische Oberfläche und Füllstoffvolumenbruch) trotz einer schlechten Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung einen größeren Anstieg des Speichermoduls als unpolare Füllstoffe (Ruß), die eine gute Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung aufweisen (Kap. 3.3.2). Dieser Effekt spricht deutlich gegen das Modell der Polymeradsorption und für das Modell des Füllstoffnetzwerks.

Die bisher diskutierten mechanistischen Verstärkungsmodelle basieren auf der physikalischen Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem Polymer oder zwischen den Partikeln selbst und schließen teilweise detailliert beschriebene physikalische Prozesse ein. Daneben wird aber auch der Versuch einer Modellierung der physikalischen Eigenschaften von zweiphasigen hart-weich-Polymerverschnitten mit den Eigenschaften der konstituierenden Reinpolymere unternommen. Bei diesem "mechanischen Modell" werden die Beiträge der Reinkomponenten durch eine kombinierte Serien- und Parallelschaltung ihrer Eigenschaften gewichtet [89, 90, 91]. Am Beispiel PS-Nanopartikel-

gefüllter SBR-Vulkanisate kann jedoch gezeigt werden, daß die dynamischen Eigenschaften füllstoffverstärkter Elastomere mit diesem Modell quantitativ nicht bestimmt werden können [92].

3.3.2 Untersuchung und Diskussion der Vulkanisateigenschaften in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs

Theoretische Arbeiten zum Thema der Füllstoffverstärkung von elastomeren Werkstoffen basieren meistens auf Ruß-gefüllten Elastomeren [82, 83]. Es ist deshalb von Interesse, die Charakteristika gefüllter Vulkanisate zu untersuchen, die Füllstoffe mit völlig verschiedener chemischer und morphologischer Struktur aufweisen. Als Haupteinflußgröße wird in diesem Abschnitt die Volumenbruchabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften bei verschiedenen Deformationen untersucht. Hierzu werden Ruß-, Kieselsäure- und PS-Mikrogel-gefüllte NR-Vulkanisate verwendet. Die verwendeten Mikrogelpartikel weisen mit einem mittleren Durchmesser von 105 nm eine Partikelgröße auf, die der Größe der Ruß- und Kieselsäureaggregate entspricht. Im Unterschied zu diesen sind die Mikrogelpartikel jedoch kugelförmig und besitzen eine enge Größenverteilung. Der verwendete Ruß N115 und die Kieselsäure (Ultrasil VN3 Gr) haben einen ähnlichen Primärpartikeldurchmesser (≈ 15 nm bzw. ≈ 18 nm) und eine ähnliche spezifische Oberfläche. Die Füllstoffdispersion (Kap. 3.4) ist bei den erhaltenen Vulkanisaten sehr gut (D ≥ 97 %). Das Hauptunterscheidungsmerkmal beider Füllstoffe ist ihre chemische Struktur. Auf Grund ihrer HO-Gruppen weist die Kieselsäure eine starke Wechselwirkung zwischen den Partikeln und eine schwache Wechselwirkung mit dem unpolaren Naturkautschuk auf. Verglichen hiermit ist die Interpartikelwechselwirkung des Rußes geringer und die Partikel-NR-Wechselwirkung stärker.

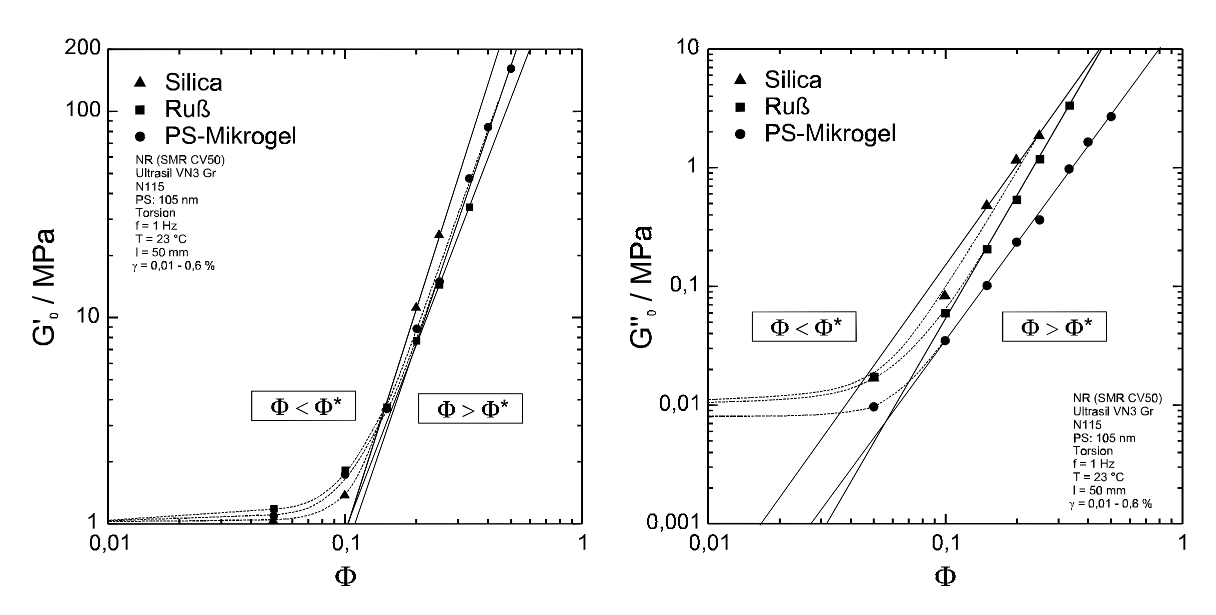


Abb. 12: Abhängigkeit des dynamischen Speichermoduls (Torsion) gefüllter NR-Vulkanisate vom Füllstoffvolumenbruch, Variation der Füllstoffe.

Abb. 13: Abhängigkeit des dynamischen Verlustmoduls (Torsion) gefüllter NR-Vulkanisate vom Füllstoffvolumenbruch, Variation der Füllstoffe.

Die Werte der dynamischen Plateaueigenschaften (G'_0, G''_0 u. tan δ_0) der gefüllten Vulkanisate werden bei einer geringen Deformation (Torsion, $\gamma \leq 0{,}6$ %, Kap. 5.2.14.1), die nicht zu einer Zerstörung des Füllstoffnetzwerks führt, bestimmt. Die Werte der ungefüllten Vulkanisate, die in den Abbildungen 12 - 14 nicht angegeben werden können, werden durch den Schnittpunkt der Kurven mit der Ordinate angedeutet. Bei einer doppeltlogarithmischen Auftragung des Speichermoduls gegen den Füllstoffvolumenbruch wird oberhalb des Gelpunkts ($\Phi^* \approx 0{,}1$) eine lineare Abhängigkeit des Speichermoduls und des Verlustmoduls vom Füllstoffvolumenbruch beobachtet, die auf die Bildung des Füllstoffnetzwerks zurückzuführen ist (Abb. 12 u. 13, Details zu den Regressionsgeraden s. u.). Die gefüllten Vulkanisate weisen unabhängig von der differierenden geometrischen und chemischen Struktur der verschiedenen Füllstoffe eine ähnliche Abhängigkeit des Speicher- und des Verlustmoduls vom Füllstoffvolumenbruch auf. Somit läßt sich vermuten, daß die untersuchten Füllstoffe ein ähnlich strukturiertes Füllstoffnetzwerk bilden.

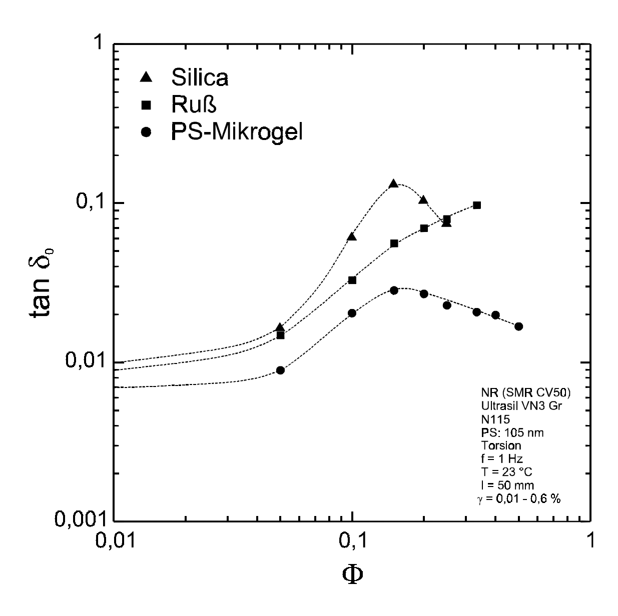


Abb. 14: Abhängigkeit des Verlustfaktors (Torsion) gefüllter NR-Vulkanisate vom Füllstoffvolumenbruch, Variation der Füllstoffe.

Für einen quantitativen Vergleich werden die Potenzfunktionen der Gleichungen 4 und 5 verwendet. Mit diesen Gleichungen wird der Vorfaktor k als Ordinatenabschnitt und der Exponent als Steigung der logarithmierten Funktion mittels einer linearen Regression bestimmt (Geraden in Abb. 12 u. 13). Hierzu werden Vulkanisate verwendet, deren Füllstoffvolumenbruch den Gelpunkt deutlich überschritten hat (Gl 4: $\Phi \geq 0{,}2$ und Gl. 5: $\Phi \geq 0{,}15$). Als Gelpunkt Φ^* wird mit den erhaltenen Werten von m und k' sowie der Gleichung 4 für $G'_0 = 1$ MPa der Volumenbruch bestimmt. Der Gelpunkt ergibt sich in der doppeltlogarithmischen Darstellung (Abb. 12) als Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse. Der gewählte Wert von $G'_0 = 1$ MPa entspricht circa dem Speichermodul des ungefüllten NR-Vulkanisats. Nachteilig auf die rechnerische Bestimmung des Gelpunkts, des Exponenten und des Vorfaktors (Tab. 2) wirkt sich die geringe Zahl der Meßpunkte oberhalb des Gelpunkts und ihre Streuung aus.

Es wird ein Gelpunkt von ungefähr $\Phi^* \approx 0{,}1$ bestimmt. Oberhalb dieses Füllstoffvolumen-

bruchs weicht die beobachtete Verstärkung deutlich von der hydrodynamischen Verstärkung ab, die sich mit der EINSTEIN-GUTH-GOLD-Gleichung (Gl. 1) berechnen läßt. Der Gelpunkt der drei untersuchten Systeme unterscheidet sich nur wenig ($\Phi^* \approx 0{,}10 - 0{,}11$). An BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten kann jedoch bei einer Variation der Kautschukpolarität gezeigt werden, daß der Gelpunkt eine Funktion der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung ist (Kap. 3.5.2.1). Ein Anstieg der Kautschukpolarität führt wegen des damit verbundenen Anstiegs der Grenzflächenspannung zu einer schlechten Benetzung des BR-Mikrogels. Die Agglomeration der Partikel wird hierdurch begünstigt, so daß der Gelpunkt bei einem niedrigeren Füllstoffvolumenbruch beobachtet wird. Eine derartige Abhängigkeit der dynamischen Vulkanisateigenschaften von der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung wird in keiner der im vorigen Abschnitt diskutierten Netzwerktheorien berücksichtigt.

Tab. 2: Verstärkungscharakteristik der Füllstoffe.

Füllstoff	Φ^*	k' MPa	m	k'' MPa	n
Kieselsäure	0,102	3905	3,63	80	2,67
Ruß	0,103	935	3,01	151	3,49
PS-Mikrogel	0,111	1855	3,42	19	2,74

Bei der Bildung des Füllstoffnetzwerks steigt der Speichermodul stärker mit dem Füllstoffvolumenbruch an als der Verlustmodul. Daher weist der bestimmte Exponent der G'_0-Potenzfunktion für Kieselsäure und PS-Mikrogel einen größeren Wert ($m \approx 3{,}5$) auf, als dieses bei der G''_0-Funktion ($n \approx 2{,}7$) der Fall ist. Neben den Potenzfunktionen, die die Abhängigkeit der Moduli vom Füllstoffvolumenbruch oberhalb des Gelpunkts beschreiben, ist das Maximum des Verlustfaktors am Gelpunkt ein weiterer Hinweis auf den Wechsel des Verstärkungsmechanismus (Abb. 14). Abweichend von den Kieselsäure- und PS-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten wird bei der Verwendung von Ruß N115 kein Verlustfaktormaximum bei einer Variation des Füllstoffvolumenbruchs beobachtet, und es ergeben sich andere Exponenten der Potenzfunktionen ($m \approx 3{,}0$; $n \approx 3{,}5$). Da die Potenzfunktion Ruß-gefüllter Vulkanisate in anderen Untersuchungen [70, 83] einen Exponenten von $m \approx 3{,}5$ aufweist, ergibt sich die Frage, ob die beobachtete Abweichung einen Artefakt darstellt oder eventuell auf eine nicht abgeschlossene Ausbildung des Füllstoffnetzwerks hindeutet. Alle Kautschukmischungen werden sofort im Anschluß an den Mischprozeß vulkanisiert und hierbei bezüglich ihrer Morphologie fixiert. Somit kann eine zeitlich verzögerte Partikelagglomeration, verursacht durch eine gute Partikel-Matrix-Wechselwirkung in Kombination mit einer schwachen Partikel-Partikel-Wechselwirkung, eventuell zu einem nicht vollständig ausgebildeten Füllstoffnetzwerk im Vulkanisat führen. Vergleichende Untersuchungen zur Füllstoffagglomeration in Ruß- und Kieselsäure-gefüllten Kautschukmischungen deuten allerdings nur eine geringfügig langsamere Agglomeration des Rußes an (s. Flokkulation, Kap. 3.5.1.2). Im Fall von Ruß kann die beobachtete Abweichung der Meßwerte vom "3,5-Potenzgesetz" allerdings auch durch einen Bruch der Rußaggregate beim Mischen hochgefüllter Mischungen (hohe Mischungs-

viskosität) verursacht werden. Der Aggregatbruch führt zu kleineren und kompakteren Partikeln, die einen größeren Feststoffanteil der Partikel x_P aufweisen [84]. Bereits ein geringer Anstieg des x_P-Werts kann zu merklichen Änderungen der G'_0-Werte führen.

Der Vorfaktor der Exponentialfunktion k' entspricht im Netzwerkmodell von HEINRICH und KLÜPPEL [83] dem Speichermodul der Partikel G'_P. Durch einen Vergleich der rechnerisch bestimmten k'-Werte mit den entsprechenden Moduli der Füllstoffe kann eine Überprüfung dieses Netzwerkmodells vorgenommen werden. Die Moduli der Füllstoffe können wegen ihrer geringen Größe nicht direkt bestimmt werden, so daß eine Messung an größerdimensionierten Referenzmaterialien erfolgen muß. Hierzu wird ein Poly(styrol)-stab als Referenz für PS-Mikrogel und ein Glasstab als Referenzmaterial für die Kieselsäurepartikel verwendet. Ein Vergleich der gemessenen G'_0- und G''_0-Werte (Tab. 3) mit den berechneten k'-und k''-Werten (Tab. 2) ergibt im Rahmen der Genauigkeit, die bei der Bestimmung der k-Werte möglich ist, eine gute Übereinstimmung für PS-Mikrogel. Die im Vergleich mit der Poly(styrol)referenz etwas größeren k'- und etwas kleineren k''-Werte des Mikrogels können durch die Vernetzung der Partikel hervorgerufen werden. Bei der Kieselsäure ergibt sich keine Übereinstimmung. Der Glasstab weist einen G'_0-Wert auf, der um den Faktor 7 größer als der berechnete k'-Wert der Kieselsäure ist. Wegen der nur geringen Übereinstimmung zwischen den verglichenen k'- und G'_0-Werten kann mit den verwendeten Referenzmaterialien das betrachtete Netzwerkmodell nicht direkt bestätigt werden.

Tab. 3: Dynamische Eigenschaften der Referenzmaterialien.
(f = 1 Hz, $\gamma \approx$ 0,01 %, T = 23 °C)

Referenzmaterial	G'_0 MPa	G''_0 MPa	$\tan \delta_0$
Glas	28609	103,4	0,004
Poly(styrol)	1529	22,9	0,015

Nur wenige elastomere Bauteile werden mechanisch nicht beansprucht. Daher ist eine deformationsabhängige Bestimmung der dynamischen Eigenschaften (Scherexperiment) von praktischem Interesse und erlaubt zusätzlich weitere Rückschlüsse auf das verstärkende Füllstoffnetzwerk der verschiedenen Füllstoffe. Die hierzu verwendeten PS-Mikrogel-gefüllten Vulkanisate enthalten, im Gegensatz zu den Materialien der zuvor diskutierten Messungen, ein Mikrogel mit einem Partikeldurchmesser von 75 nm. Bei einer Deformation von 100 % sind die Netzwerke der drei untersuchten Füllstoffe zerstört und der Speichermodul erreicht einen unteren Plateauwert G'_∞ (Abb. 15, 20 u. 25). Am Wendepunkt des Speichermoduls zeigt der Verlustmodul bei einer Variation der Deformationsamplitude ein Maximum G''_{max}. Als Folge hiervon weisen die Verlustfaktorgraphen hochgefüllter Vulkanisate am Wendepunkt des Speichermoduls und am Maximum des Verlustmoduls einen Schnittpunkt auf (Abb. 17, 22 u. 27). Die resultierenden Werte der Verlustfaktormaxima $\tan \delta_{max}$ durchlaufen bei einer Füllstoffvolumen-

bruchvariation kein Maximum, wie dieses bei den tan δ_0-Werten der Fall ist, sondern steigen fast linear mit dem Füllstoffvolumenbruch an (Abb. 24 u. 29).

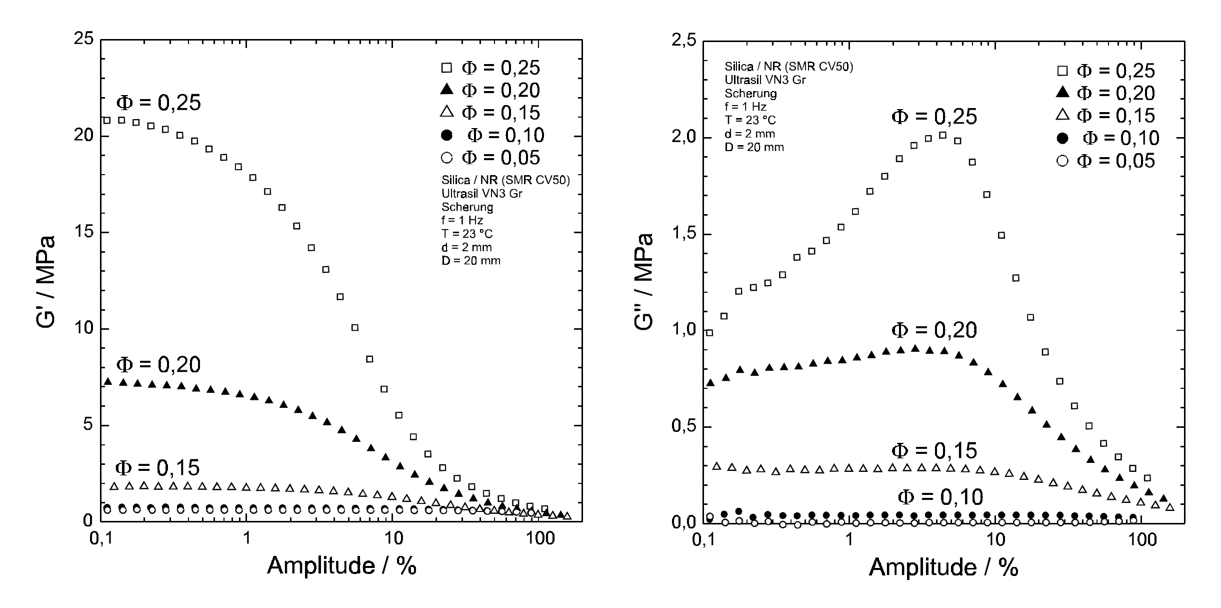


Abb. 15: Dynamischer Speichermodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Füllstoffvolumenbruchs.

Abb. 16: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Füllstoffvolumenbruchs.

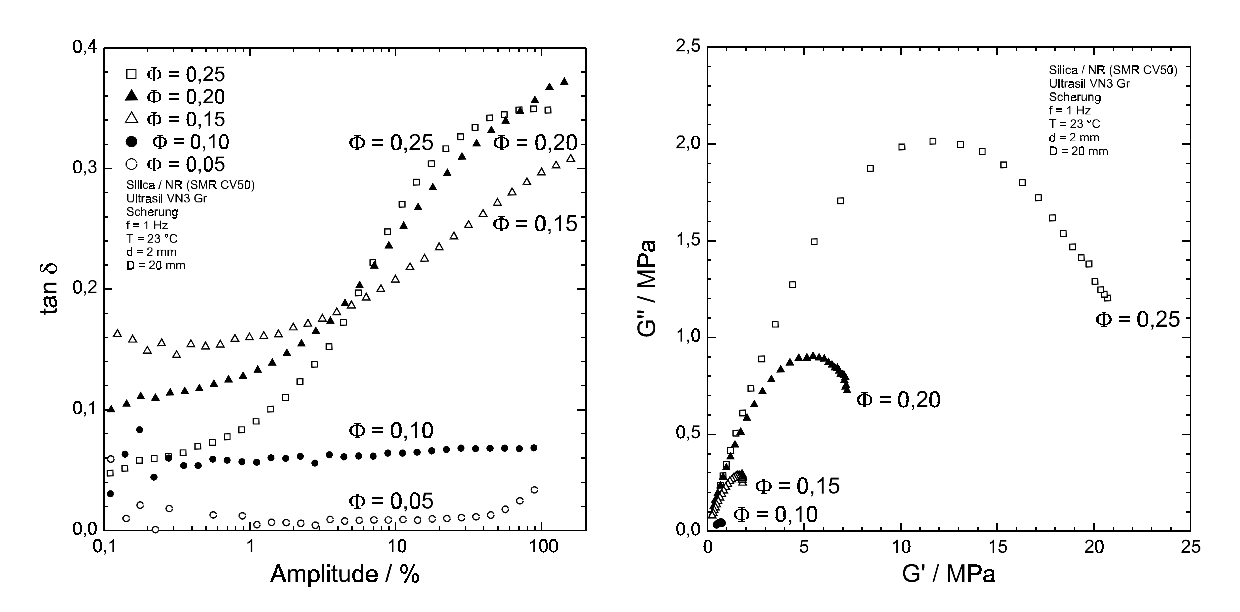


Abb. 17: Verlustfaktor (Scherung) Kieselsäure-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Füllstoffvolumenbruchs.

Abb. 18: Ergebnisse des dynamischen Scherversuchs in der COLE-COLE-Darstellung.

Generell ist die Deformationsamplitude, bei der das Verlustmodulmaximum $\gamma(G''_{max})$ und das Verlustfaktormaximum $\gamma(\tan \delta_{max})$ beobachtet wird, bei Kieselsäure- und PS-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten etwas größer als bei Ruß-gefüllten Vulkanisaten, die $\gamma(G''_{max})$-Werte sind nahezu unabhängig vom Füllstoffvolumenbruch. Es ergeben sich $\gamma(G''_{max})$-Werte von 4 - 5 % bei Kieselsäure und PS-Mikrogel (Abb. 16 u. 26) sowie von 1 - 2 % bei

Ruß (Abb. 21). Für die Kieselsäure-gefüllten Vulkanisate können keine tan δ_{max}- und γ(tan δ_{max})-Werte bestimmt werden, da das Verlustfaktormaximum auch bei einer 200 %igen Deformation noch nicht erreicht wird (Abb. 17). Die $\gamma(G''_{max})$-Werte der PS-Mikrogel-gefüllten Vulkanisate bleiben bei einer Variation des Füllstoffvolumenbruchs fast konstant (Abb. 29). Die $\gamma(G''_{max})$-Werte der Ruß-gefüllten Vulkanisate zeigen hingegen eine deutliche Abnahme bei einem Anstieg des Füllstoffvolumenbruchs (Abb. 24).

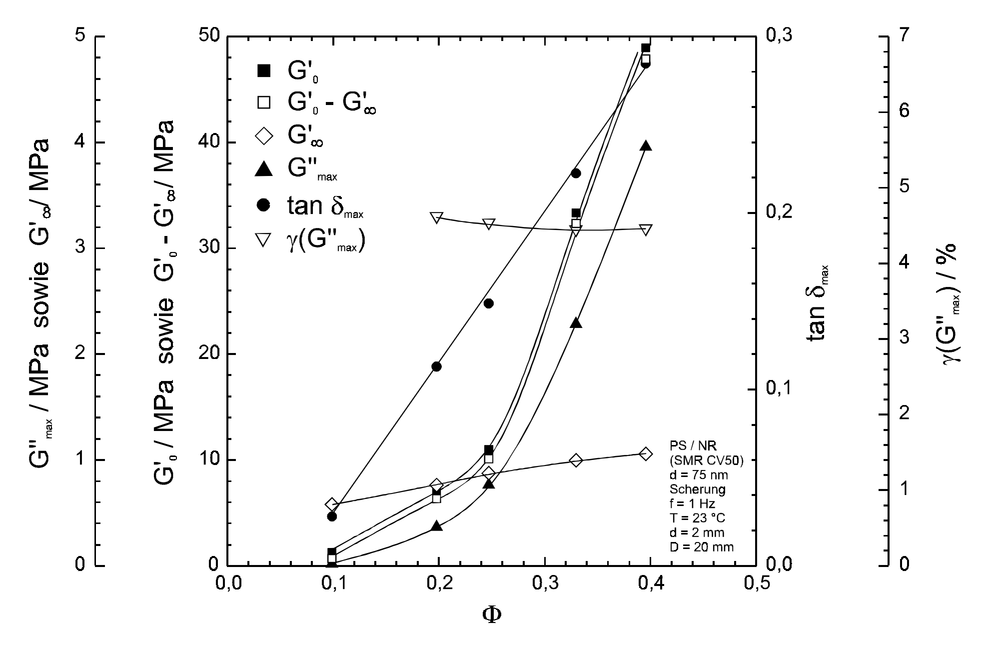


Abb. 19: Dynamische Eigenschaften (Scherung) Kieselsäure-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs.

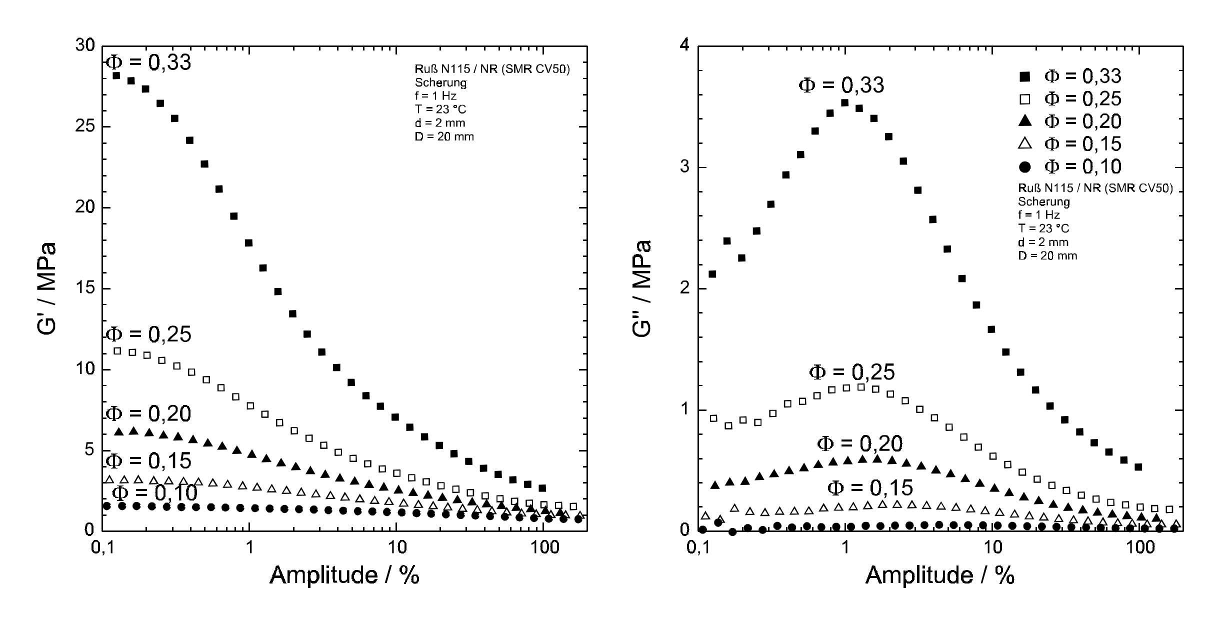


Abb. 20: Dynamischer Speichermodul (Scherung) Ruß N115-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Füllstoffvolumenbruchs.

Abb. 21: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) Ruß N115-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Füllstoffvolumenbruchs.

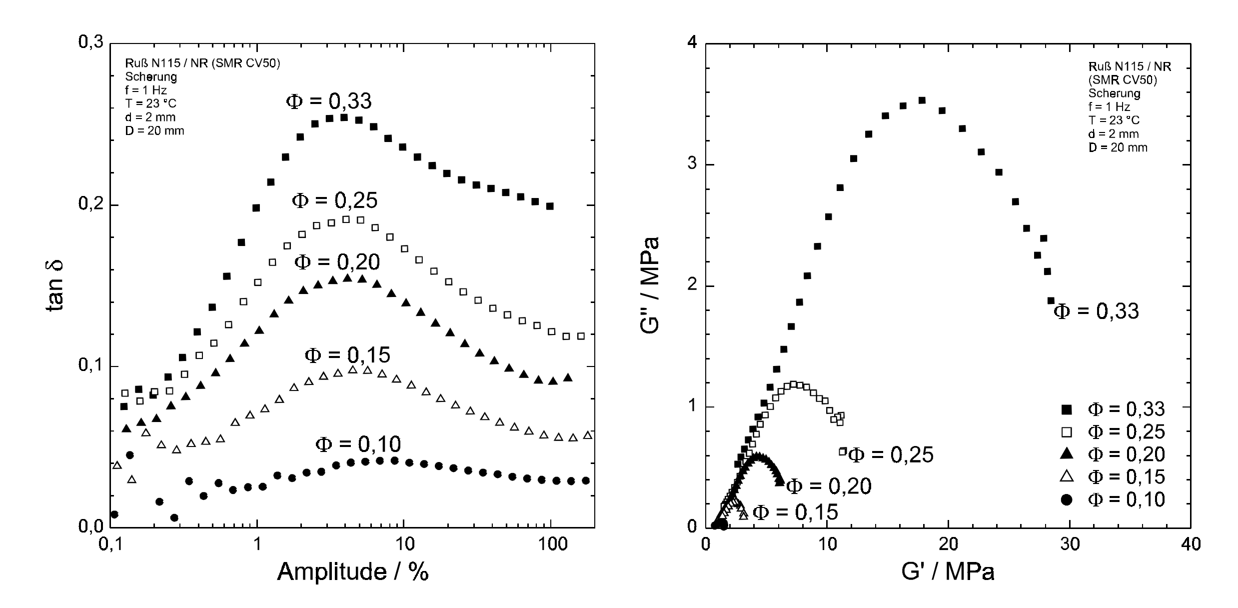


Abb. 22: Verlustfaktor (Scherung) Ruß N115-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Füllstoffvolumenbruchs.

Abb. 23: Ergebnisse des dynamischen Scherversuchs in der COLE-COLE-Darstellung.

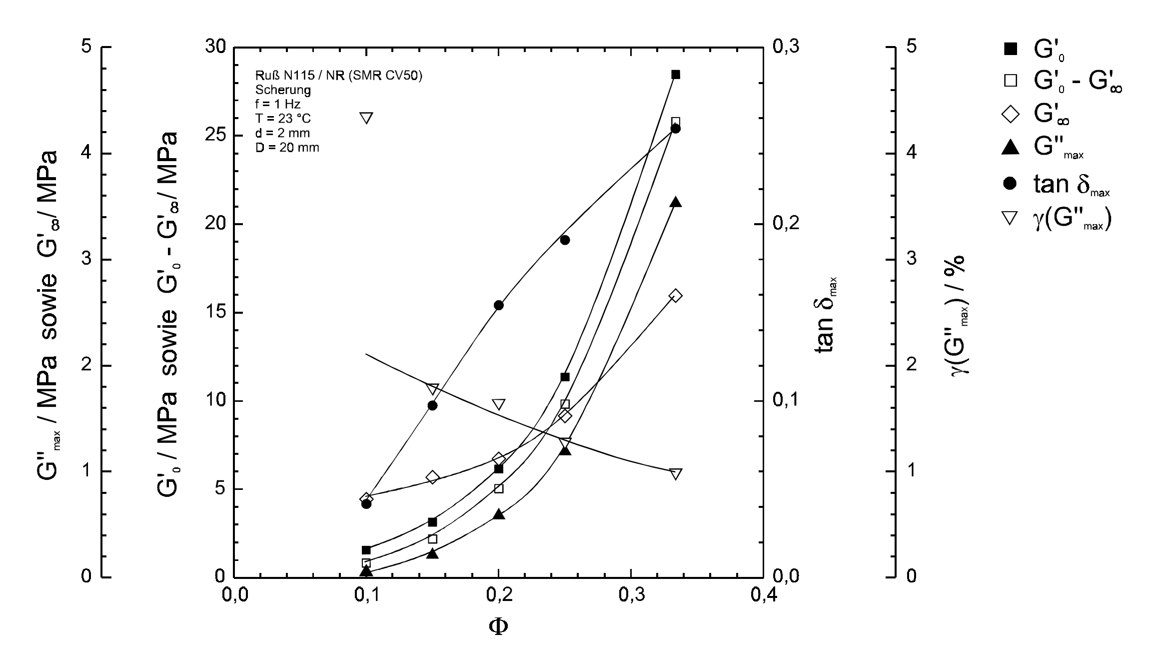


Abb. 24: Dynamische Eigenschaften (Scherung) Ruß N115-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs.

Bei einer hohen Deformation (zerstörtes Füllstoffnetzwerk) wirken die Partikel nur hydrodynamisch verstärkend. Da die hydrodynamische Verstärkung vergleichsweise wenig abhängig vom Füllstoffvolumenbruch ist (Gl. 2), ergibt sich durch eine Steigerung des Füllstoffvolumenbruchs hier nur eine geringe Zunahme der G'_∞-, G''_∞- und tan δ_∞-Werte. Vulkanisate mit variierendem Füllstoffvolumenbruch weisen dementsprechend in der COLE-COLE-Darstellung links der Maxima (hohe Deformation) sehr ähnliche Modulwerte auf (Abb. 18, 23 u. 28).

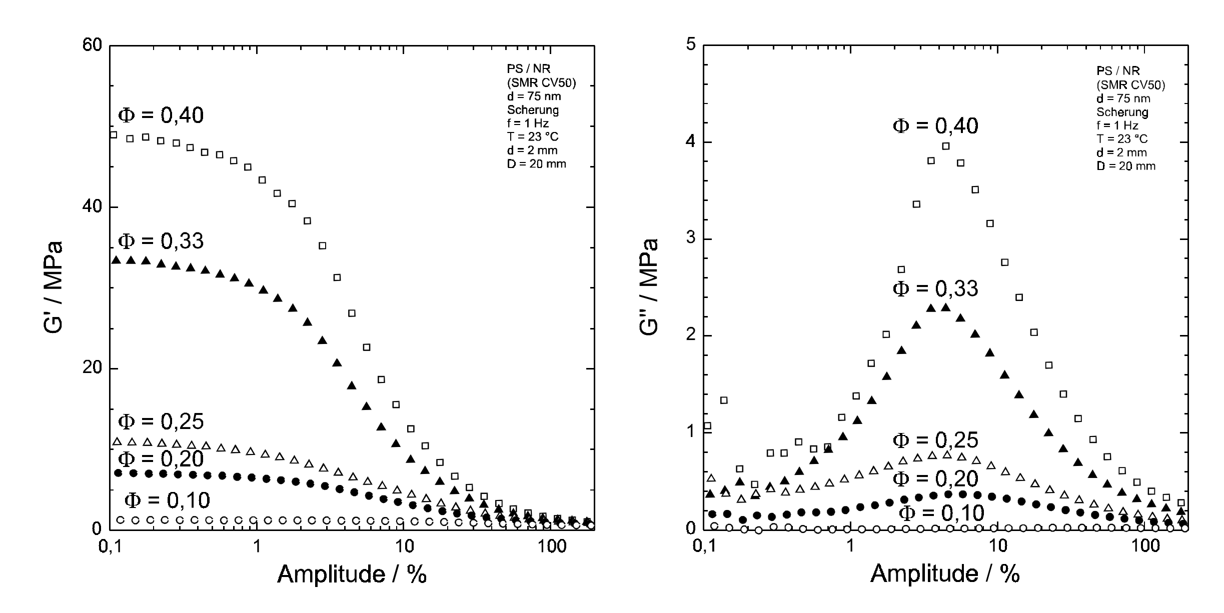


Abb. 25: Dynamischer Speichermodul (Scherung) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Füllstoffvolumenbruchs.

Abb. 26: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Füllstoffvolumenbruchs.

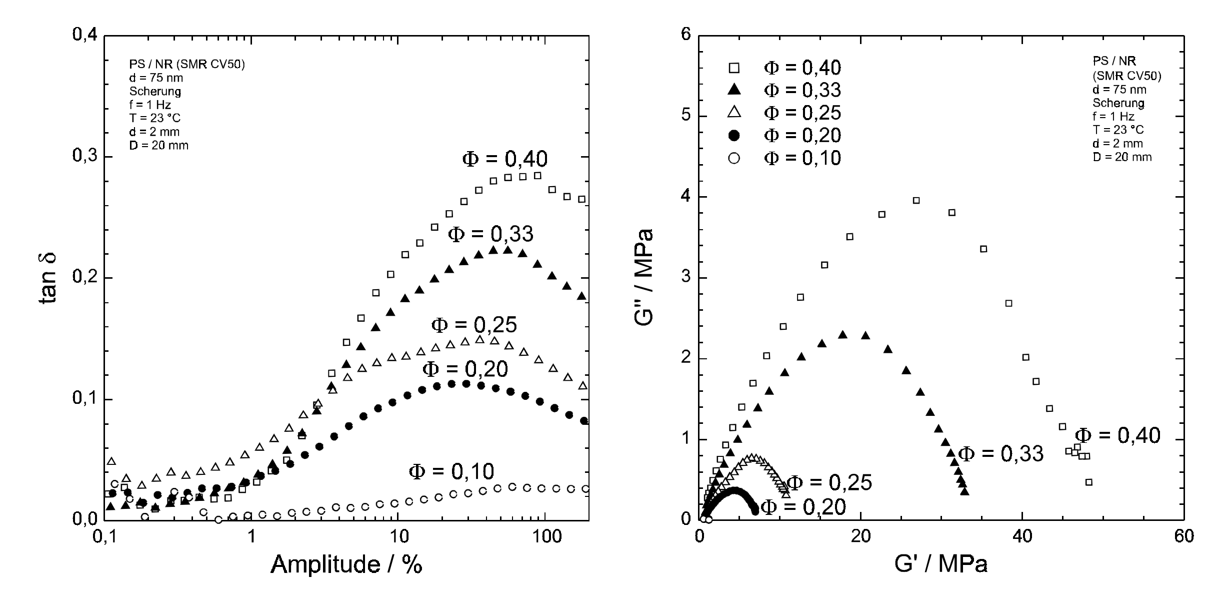


Abb. 27: Verlustfaktor (Scherung) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Füllstoffvolumenbruchs.

Abb. 28: Ergebnisse des dynamischen Scherversuchs in der COLE-COLE-Darstellung.

Der Plateauwert G'_∞ charakterisiert den Beitrag der Kautschuksteifigkeit, der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung und der hydrodynamischen Füllstoffverstärkung am Gesamtspeichermodul. Der G'_∞-Wert steigt etwas mit dem Füllstoffvolumenbruch an und erreicht bei Ruß, der eine hohe spezifische Oberfläche in Kombination mit einer guten Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung aufweist (und nicht die Vulkanisation inhibiert), die größten Werte (Abb. 19, 24 u. 29). Ein Vergleich der G'_0- und G'_∞-Plateauwerte zeigt, daß bei niedriger und mittlerer Deformation der Beitrag des Füllstoffnetzwerks, der sich aus der Differenz der Plateauwerte $\Delta G' = G'_0 - G'_\infty$ ergibt, den G'_∞-Plateauwert um ein vielfaches übertrifft. In

diesem Deformationsbereich stellt somit das Füllstoffnetzwerk die Haupteinflußgröße für die Verstärkung dar.

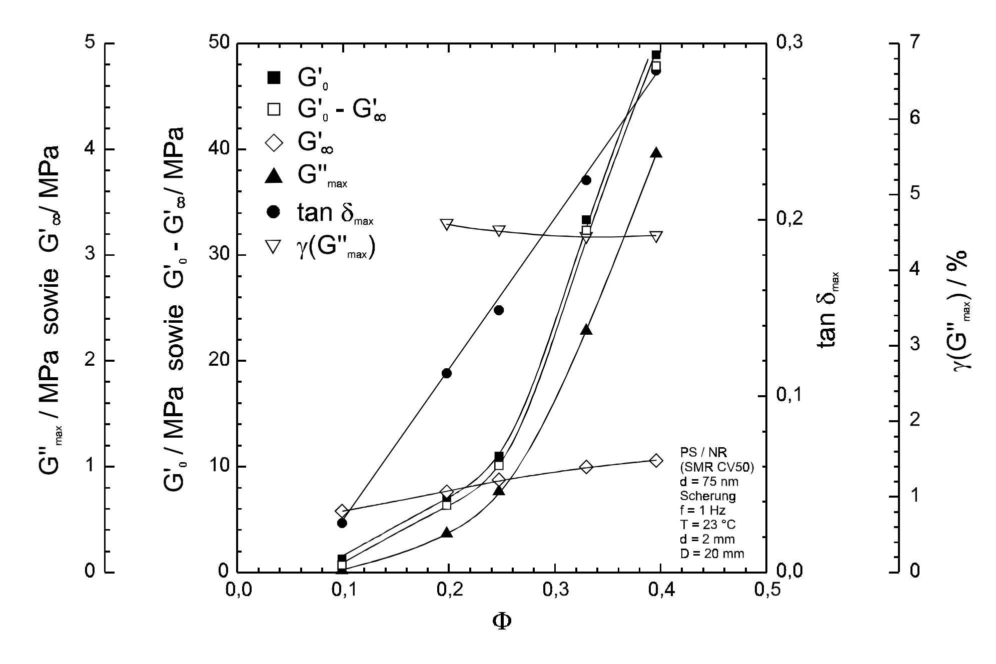


Abb. 29: Dynamische Eigenschaften (Scherung) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit vom Füllstoffvolumenbruch.

Mittels des Zugversuchs können größere Deformationen realisiert werden, als dieses bei den dynamischen Experimenten der Fall ist. Der YOUNG-Modul, der bei einer geringen Dehnung bestimmt wird, weist dieselbe Abhängigkeit vom Füllstoffvolumenbruch wie der dynamische Speichermodul G'_0 auf. In der üblichen linearen Darstellung des Zugversuchs wird dieser Deformationsbereich jedoch nicht so stark betont wie in der halblogarithmischen Darstellung der Scherexperimente.

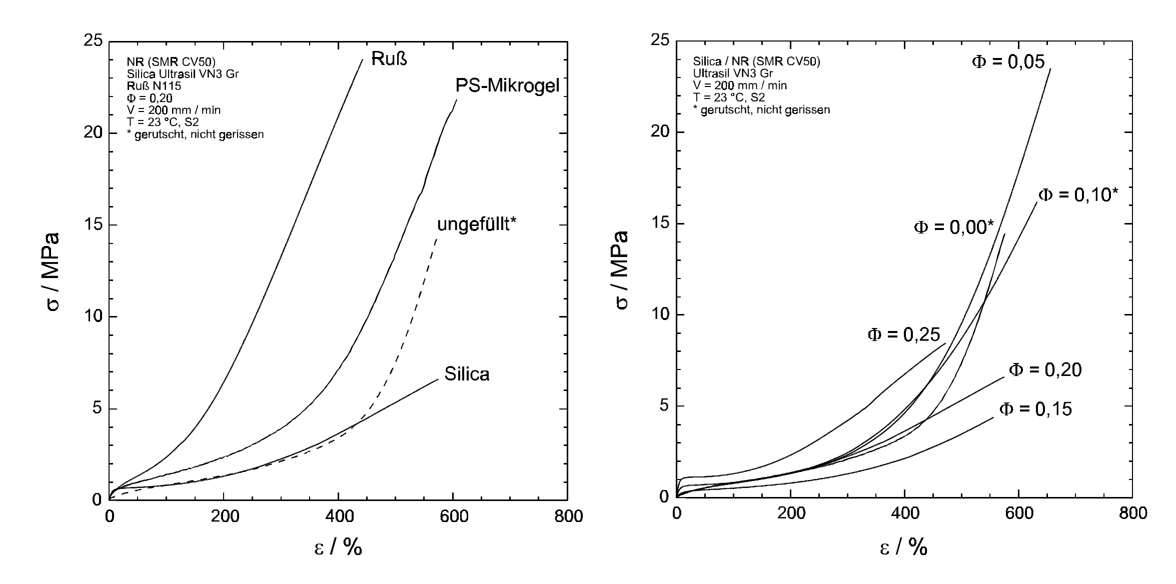


Abb. 30: Zugversuch an NR-Vulkanisaten, Variation des Füllstoffs ($\Phi = 0{,}20$).

Abb. 31: Zugversuch an Kieselsäure-gefüllten NR-Vulkanisaten, Variation des Füllstoffvolumenbruchs (Ultrasil VN3 Gr).

In den zuvor beschriebenen dynamischen Scherexperimenten wird sichtbar, daß das Füllstoffnetzwerk bei einer Deformation von 200 % vollständig zerstört und damit unwirksam ist. Oberhalb dieser Grenze sind somit die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen, die hydrodynamischen Eigenschaften des Füllstoffs sowie die viskoelastischen Eigenschaften des Kautschuks für die Zug-Dehnungseigenschaften gefüllter Vulkanisate die Haupteinflußgrößen. Bei einer Dehnung von mehr als 200 % ergibt sich eine stark differierende Abhängigkeit der Spannung vom untersuchten Füllstoff (Abb. 30). Da die gezeigten Vulkanisate den gleichen Füllstoffvolumenbruch aufweisen, kann vermutet werden, daß die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung (neben einem Einfluß der Partikelgröße, Kap. 3.6) verantwortlich für diesen Effekt ist. Kieselsäure-gefüllte NR-Vulkanisate zeigen wegen der schlechten Verträglichkeit zwischen den beiden Komponenten nur einen äußerst geringen Spannungsanstieg gegenüber dem ungefüllten Referenzvulkanisat (Abb. 31). Im Bereich großer Dehnung ergibt sich bei einigen gefüllten Vulkanisaten sogar eine geringere Spannung sowie eine niedrigere Bruchspannung und Bruchdehnung als bei der Referenz.

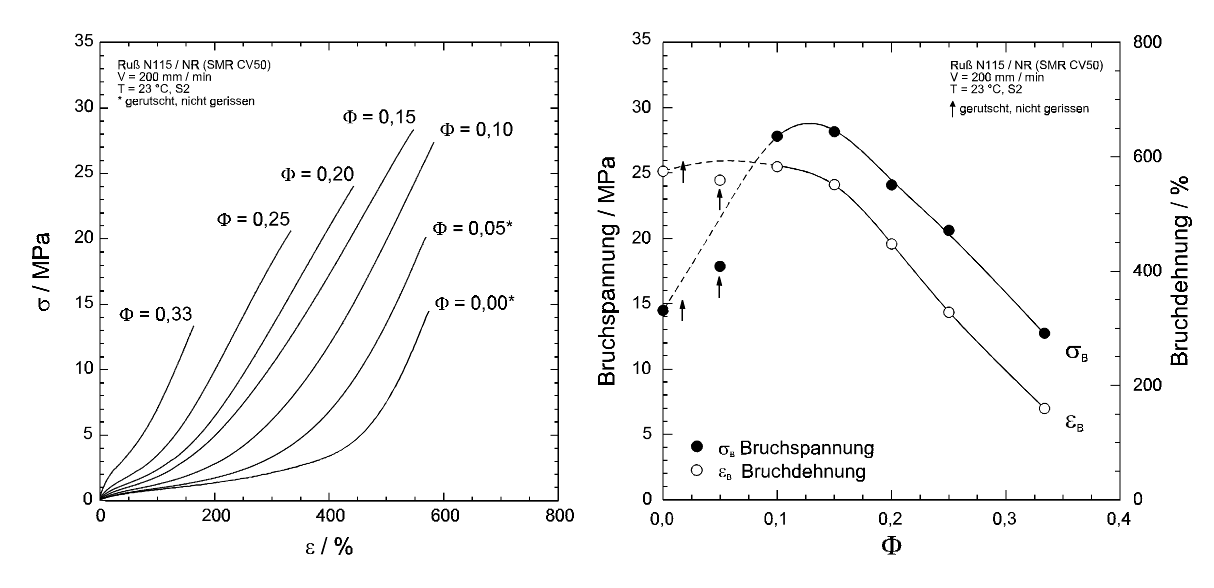


Abb. 32: Zugversuch an Ruß N115-gefüllten NR-Vulkanisaten, Variation des Füllstoffvolumenbruchs.

Abb. 33: Abhängigkeit der Bruchspannung und Bruchdehnung Ruß N115-gefüllter NR-Vulkanisate vom Füllstoffvolumenbruch.

Ruß und PS-Mikrogel weisen eine bessere Verträglichkeit als die Kieselsäure mit dem Naturkautschuk auf. Dementsprechend ergibt sich bei allen Ruß- und PS-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten im gesamten Deformationsbereich ein Anstieg der Spannung mit dem Füllstoffvolumenbruch (Abb. 32 u. 35). Am stärksten ausgeprägt ist der Spannungsanstieg bei den Ruß-gefüllten Vulkanisaten. Die Differenz der Zug-Dehnungseigenschaften zwischen den Ruß- und PS-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten kann durch die differierende Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung (Kap. 3.5), die verschiedene Partikelgröße und spezifische Oberfläche (Kap. 3.6) sowie eventuell durch die variierende Morphologie beider Füllstoffe verursacht werden. Die beiden erstgenannten Faktoren beeinflussen die Wechselwirkung zwischen beiden Komponenten und können Änderungen der adsorptiven Kautschukimmobilisierung hervorrufen. An PS-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten, die den gleichen Füllstoffvolumenbruch aufweisen, kann gezeigt werden, daß eine Abnahme des

Durchmessers bzw. ein Anstieg der spezifischen Oberfläche wegen der hierdurch gesteigerten Kautschukimmobilisierung zu einer Zunahme des effektiven Füllstoffvolumenbruchs führt und einen Anstieg der Spannung bewirkt (Kap. 3.6.2.4).

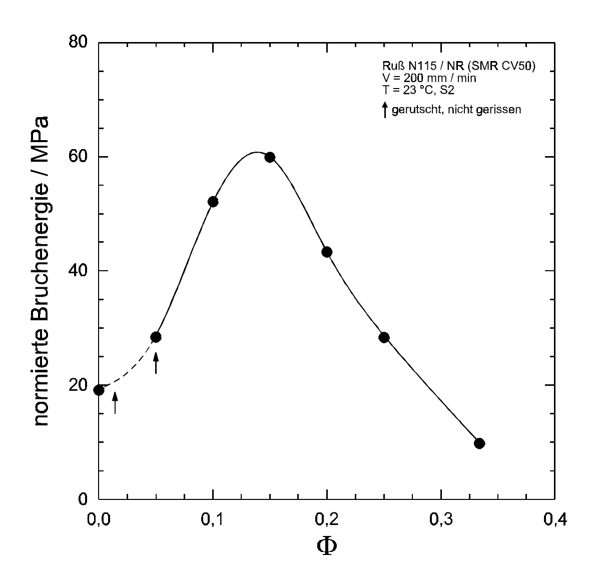


Abb. 34: Abhängigkeit der normierten Bruchenergie Ruß N115-gefüllter NR-Vulkanisate vom Füllstoffvolumenbruch.

Bedingt durch die Dehnungskristallisation des Naturkautschuks, die zu einer Selbstverfestigung des Kautschuks bei einer Dehnung führt, zeigt das ungefüllte Referenzvulkanisat hohe Bruchspannungs- und Bruchdehnungswerte. Bei der Verwendung von Ruß oder PS-Mikrogel steigen die Bruchspannungs- und Bruchdehnungswerte (Abb. 33 u. 36) sowie die Werte der Bruchenergie (Abb. 34 u. 37) an und erreichen bei einem Füllstoffvolumenbruch von ungefähr Φ = 0,15 ein Maximum. Oberhalb eines Füllstoffvolumenbruchs von Φ = 0,25 weisen die gefüllten Vulkanisate schlechtere Brucheigenschaften als das ungefüllte NR-Referenzvulkanisat auf. Ein Anstieg des Füllstoffvolumenbruchs führt wegen der Vergrößerung der Phasengrenzfläche zu einer Zunahme des immobilisierten Kautschukanteils. Durch die eingeschränkte Dehnbarkeit des Kautschuks steigen die Spannungswerte bei mittlerer und hoher Dehnung an. Gleichzeitig wird hierdurch jedoch auch der Anteil des "freien Kautschuks", der notwendig für die Elastizität des Materials ist, vermindert. Die Werte der Bruchspannung, Bruchdehnung und der Bruchenergie durchlaufen deshalb bezüglich des Füllstoffvolumenbruchs ein Maximum.

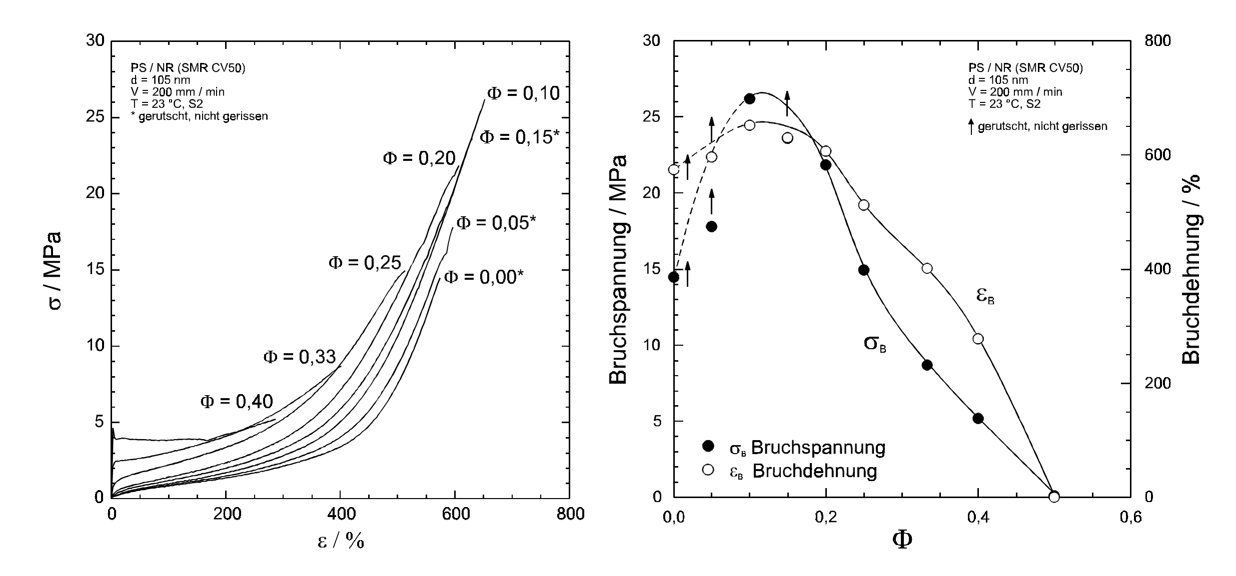


Abb. 35: Zugversuch an PS-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisaten, Variation des Füllstoffvolumenbruchs.

Abb. 36: Abhängigkeit der Bruchspannung und der Bruchdehnung PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate vom Füllstoffvolumenbruch.

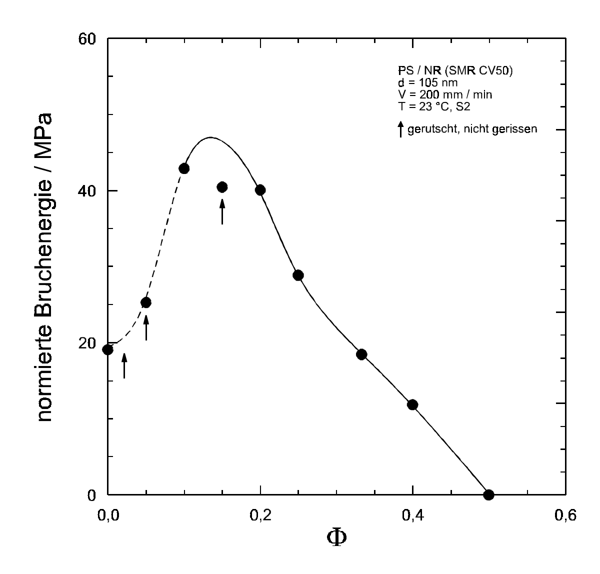


Abb. 37: Abhängigkeit der normierten Bruchenergie PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate vom Füllstoffvolumenbruch.

3.4 Dispersion

3.4.1 Theoretische Aspekte der Füllstoffdispersion

3.4.1.1 Mischprozeß

Entscheidend für das Eigenschaftsbild gefüllter Vulkanisate ist ihre Mischungsgüte. Diese wird bestimmt von zwei, während des Mischens parallel verlaufenden, Prozessen: der Distribution und Dispersion der Mischungsbestandteile im Kautschuk (Route 1, Abb. 38). Unter Distribution wird eine gleichmäßige Verteilung der Mischungsbestandteile im Kautschuk verstanden, die eine Voraussetzung für örtlich konstante chemische und physikalische Eigenschaften im gesamten Werkstoff ist. Alle Mischungsbestandteile können in diesem Zustand nebeneinander in separierten Phasen vorliegen, wenn diese im Werkstoff gleichmäßig verteilt und deutlich kleiner als der Probekörper sind. Bei einer mikroskopischen Betrachtung eines solchen Systems sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften im Bereich der Phasengrenzen jedoch nicht mehr als konstant anzusehen. Im Vulkanisat bedingen Phasen von Vernetzungschemikalien oder Weichmachern eine ungleichmäßige Vernetzung oder Erweichung und erzeugen Spannungen im Elastomer („innere Reibung“ bei ungleichmäßiger Steifigkeit). Ebenso wirkt die Grenzfläche zwischen dem Kautschuk und großen Partikeln als Ausbreitungsort von Rissen. Als weiteres Kriterium für eine hohe Mischungsgüte ergibt sich somit neben der Distribution aller Mischungsbestandteile zusätzlich die Notwendigkeit einer Verteilung aller Bestandteile auf molekularer bzw. partikularer Basis, die Dispersion genannt wird. Eine vollständige Dispersion setzt die Löslichkeit aller Chemikalien im Polymer und eine Zerkleinerung des Füllstoffs bis auf die Partikel, aus denen er gebildet wird, voraus.

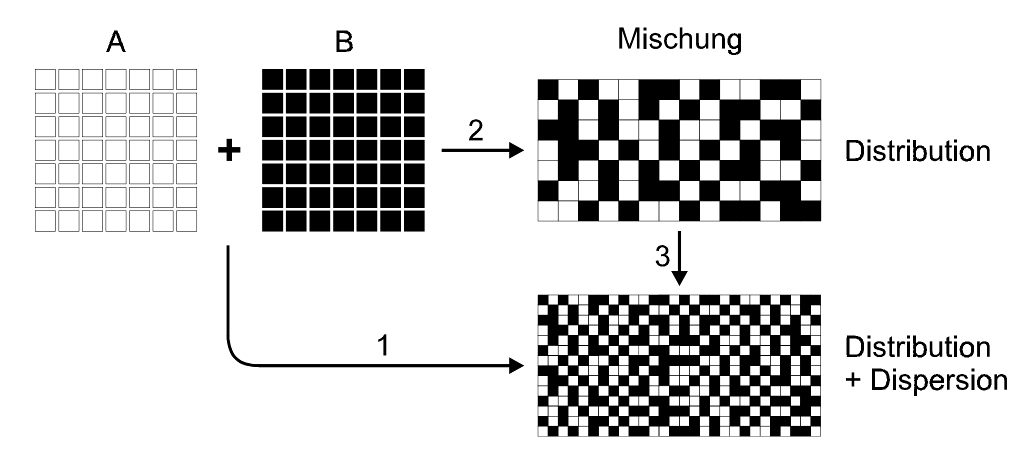


Abb. 38: Schematische Darstellung des distributiven und dispersiven Mischens.

Die Aufgabe des Mischprozesses besteht für die Komponenten Füllstoff und Kautschuk darin, agglomerierte Füllstoffpartikel - oder im Fall von Ruß und Kieselsäure zusätzlich durch Granulierung verdichtete Füllstoffkörner - mit einem Durchmesser im Mikrometer- bis Millimeterbereich durch den mechanischen Krafteintrag eines Mischaggregats bis auf die konstituierenden Partikel (Aggregate) zu trennen und homogen im Kautschuk zu verteilen. Die Füllstoffdispersion strebt mit zunehmender Mischzeit und eingetragener mechanischer Energie (Rotordrehzahl) gegen einen oberen Grenzwert (Abb. 39).

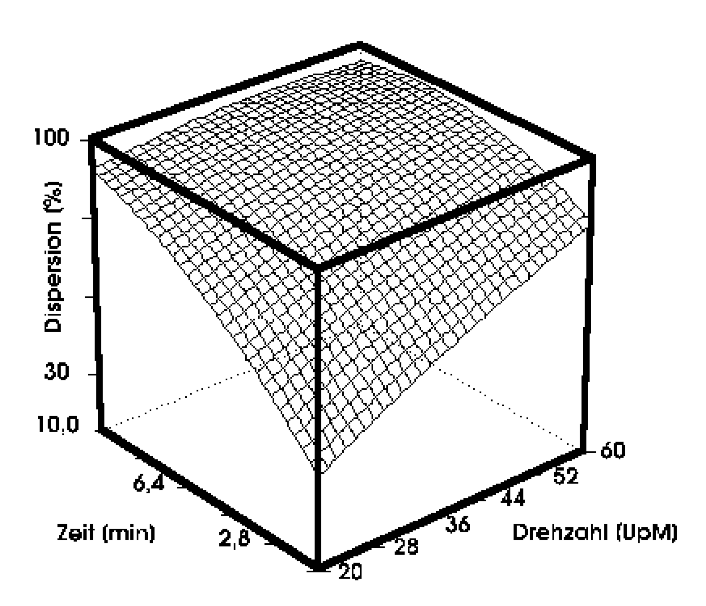


Abb. 39: Dispersionsgrad Ruß N326-gefüllter SBR-Mischungen in Abhängigkeit der Mischzeit und Rotordrehzahl (Φ = 0,22) [93].

Wird die Kautschukviskosität durch eine Verringerung der Molmasse [94], den Einsatz von Weichmachern [93] oder eine Steigerung der Temperatur [95] herabgesetzt, so wird bei gleicher Mischdauer und Rotordrehzahl weniger mechanische Energie eingetragen und die Füllstoffdispersion verschlechtert sich. Während des Mischens wächst die Grenzfläche zwischen den Füllstoffpartikeln und der umgebenden Polymermatrix exponentiell mit der Reduktion des Durchmessers der Granulatkörner an. Der Prozeß des dispersiven Mischens kommt zum Erliegen, wenn interpartikuläre Adhäsionskräfte, die der Dispersion der Partikel entgegenwirken, und die zur Zerteilung vom Mischaggregat übertragenen Kräfte im Gleichgewicht sind. Materialspezifisch kann bei der Kombination von unpolaren und niedrigviskosen Kautschuken, die nur geringe Kräfte übertragen können, mit polaren Füllstoffen mit hoher spezifischer Oberfläche (z. B. Kieselsäure), die eine starke interpartikuläre Anziehung aufweisen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen), der Dispersionsprozeß unvollendet zum Erliegen kommen.

Bereits aus den frühen Untersuchungen von PAYNE [96] ergibt sich bei einer Mischzeitvariation eine Abnahme des Moduls der resultierenden Vulkanisate mit der Mischzeit. Nach einer Untersuchung von BOONSTRA und MEDALIA [97] wird in einer frühen Phase des Mischprozesses Kautschuk bei der Füllstoffinkorporation in den Hohlräumen der Agglomerate und Granulatkörner eingeschlossen. Bei einer äußeren Beanspruchung der Mischung wird der eingeschlossene Kautschuk von den Granulatkörnern vor der Deformation abgeschirmt. Durch den hiermit verbundenen Anstieg des effektiven Füllstoffvolumenbruchs ergibt sich eine sehr hohe Mischungsviskosität bzw. ein hoher Speichermodul der Vulkanisate. Im weiteren Verlauf des Mischvorgangs werden die Granulatkörner und Füllstoffagglomerate durch die Scher- und Dehnkräfte der Polymerschmelze zerkleinert. Hierbei wird der eingeschlossene Kautschuk freigesetzt, so daß die Abnahme des effektiven Füllstoffvolumenbruchs zu der beobachteten Verringerung der Mischungsviskosität und des Speichermoduls führt. Bei vollständiger Dispersion liegen die Partikel separiert im Kautschuk vor, und nicht strukturierte Partikel weisen einen effektiv wirksamen Füllstoffvolumenbruch auf, der ihrem realen Volumen entspricht. Bei den struk-

turierten Rußaggregaten erfolgt während des Mischprozesses und parallel zur Dispersion eine Zerkleinerung der Aggregate, die elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden kann [84, 98 - 100]. Bei hohen Mischzeiten strebt der Modul gegen einen unteren Grenzwert.

Der Dispersionsprozeß führt neben einer Reduktion der Mischungsviskosität [101, 102], der Shore-Härte [102] und des Vulkanisatmoduls [96] zu einer Verbesserung der Lebensdauer [102, 103] mechanisch beanspruchter Prüfkörper sowie zu einem Anstieg ihrer Bruchdehnung und Bruchspannung im Zugversuch [96, 102, 103]. Die Verbesserung der Vulkanisatgüte bezüglich der drei letztgenannten Versagenseigenschaften resultiert aus der Reduktion der großen Grenzflächen zwischen undispergierten Füllstoffpartikeln und der Kautschukphase, wodurch die Initiierung und Ausbreitung von Rissen vermindert wird.

3.4.1.2 Bestimmung des Dispersionsgrads

Eine grundlegende Voraussetzung zum Vergleich physikalischer und auch chemischer Vulkanisateigenschaften bei Kombination verschiedener Füllstoffe und Polymere ist das Vorliegen des jeweils gleichen Dispersionszustands. Ein konstanter Dispersionszustand kann in einigen Systemklassen jedoch nur nach definierten, mehrstufigen Mischverfahren erreicht werden und bedarf der Kontrolle jeden Vulkanisats. Hierzu haben sich auflichtmikroskopische [104 - 106] und mechanische Verfahren etabliert [106, 107], die nicht dispergierte Füllstoffpartikel, die aus Vulkanisat- oder Mischungsschnittflächen herausragen, durch ihre Lichtabsorption oder Kontur erkennen. Die mikroskopische Auswertung wie auch die Rauhigkeitsmessung sind schnell und reproduzierbar durchführbar. Die Bestimmung des Dispersionsgrads ergibt sich unter Berücksichtigung des Füllstoffvolumenbruchs aus dem Verhältnis der Fläche des detektierten, nicht dispergierten Füllstoffs zur Gesamtfläche der Messung. Nachteilig an beiden Verfahren ist, daß sie eine untere Ausschlußgrenze im ein- bis zweistelligen Mikrometerbereich der bestimmbaren Partikelgröße aufweisen, die sich aus dem Auflösungvermögen lichtoptischer Mikroskop-Kamera-Systeme und dem Durchmesser der Detektionsnadel bei Rauhigkeitsmessungen ergibt. Der kleinste detektierbare Durchmesser nicht dispergierter Füllstoffkörner ist bis zu zwei Größenordnungen größer als die kleinsten Einzelpartikel (Aggregat) des Rußes und der Kieselsäure. (Diese Aggregate werden aus chemisch verknüpten Primärpartikeln aufgebaut (10 – 100 nm), die um eine weitere Größenordnung kleiner sind.) Die lichtmikroskopisch oder per Rauhigkeitsmessung bestimmte Dispersion wird als Makrodispersion bezeichnet. Für die Aufklärung von Verstärkungsmechanismen wäre ein standardmäßiges Verfahren wünschenswert, das es vermag, die Mikrodispersion oder Submikrodispersion genannte Dispersion der kleinsten Einzelpartikel mit zu erfassen. Hierzu kommen röntgen- oder elektronenmikroskopische Verfahren [84], die Röntgenkleinwinkelstreuung [108] oder die Rasterkraftmikroskopie [109 - 111] in Frage. Diese Methoden wurden bereits zu Dispersionsuntersuchungen eingesetzt, aber werden wegen ihres großen meßtechnischen Aufwands in der Praxis nicht angewendet. Ein weiterer Nachteil der letztgenannten Methoden besteht darin, daß sie zum Teil nicht die Makrodispersion erfassen und deshalb lediglich als ergänzende Methoden zu betrachten sind.

3.4.2 Untersuchung und Diskussion der Füllstoffdispersion

3.4.2.1 Einfluß der Dispersion auf die Vulkanisateigenschaften

Der Einfluß der Füllstoffdispersion auf die Materialeigenschaften von Elastomeren wird am deutlichsten, wenn Vulkanisate mit weit variierender Füllstoffdispersion untersucht werden, von denen ein Vulkanisat eine vollständige Dispersion des Füllstoffs aufweist. Solche Vulkanisate lassen sich gut mit einer schwer dispergierbaren Kieselsäure, die eine hohe Silanolgruppendichte und eine hohe spezifische Oberfläche aufweist, herstellen. Zur Erzeugung von Vulkanisaten, die schlecht dispergierten Füllstoff enthalten, sind starke Interpartikelwechselwirkungen notwendig, die eine gleichzeitig mit der Inkorporation erfolgende Dispersion des Füllstoffs verhindern. Für die Herstellung von Vulkanisaten mit vollständiger Dispersion ist allerdings die Präparation von höher gefüllten Grundmischungen und ihre Verdünnung in Kombination mit einem vier- bis sechsstufigen Mischprozeß notwendig. Hohe Füllgrade sowie die gezielte Abkühlung von Innenmischer und Mischung zwischen den einzelnen Mischstufen führen zu einem Anstieg der Mischungsviskosität und verbessern damit die Dispersion.

Tab. 4: Variation der Mischungsbedingungen von Innenmischer und Walze.

Vulkanisat Nr.	Kneter Mischbedingungen	Kneter maximale Mischtemperatur °C	Kneter Misch-dauer min	Walze Misch-dauer min	Dispersion %
1	1-stufig, Luftkühlung, Φ = 0,20	85	8	2	75,6
2	1-stufig, Luftkühlung, Φ = 0,20	81	10	5	83,0
3	3-stufig, Luftkühlung, Φ = 0,20	116	66	10	85,3
4	1-stufig, Luftkühlung, Φ = 0,20	142	15	5	86,0
5	5-stufig, N_2-Kühlung, Φ = 0,20	103	85	10	91,2
6	5-stufig, N_2-Kühlung, Φ = 0,25*	112	85	10	93,9
7	5-stufig, N_2-Kühlung, Φ = 0,30*	122	85	10	95,5
8	3-stufig, N_2-Kühlung, Φ = 0,35*	134	60	10	96,2

* Die hochgefüllte Mischung wird in den beiden letzten Stufen auf Φ = 0,20 verdünnt.

Zur Erzielung eines breiten Dispersionsspektrums ist neben der üblichen Mischzeitvariation auch eine Temperatur- und Füllgradvariation notwendig (Tab. 4). Zum Mischen wird ein kalter 60 cm^3-Laborkneter mit dem mittelpolaren Nitrilkautschuk NBR (15;18), Stearinsäure und Zinkoxid beschickt und die Zeitmessung gestartet. Nach sofortiger Zugabe der Kieselsäure (Ultrasil VN3 Gr) wird der Stempel geschlossen und bei maximaler Kühlung (Druckluft oder Druckluft in Kombination mit flüssigem Stickstoff) gemischt. Bei den mehrstufigen Mischprozessen wird die Mischung zwischen den Stufen in 10 Minuten auf 10 °C und der Innenmischer auf 40 °C gekühlt. Die letzte Mischstufe besteht in der Einarbeitung von Schwefel und Beschleuniger (CBS) auf einer kalten Walze. Sofort anschließend erfolgt die zweistündige Vulkanisation sowie parallel hierzu die Vulkametrie.

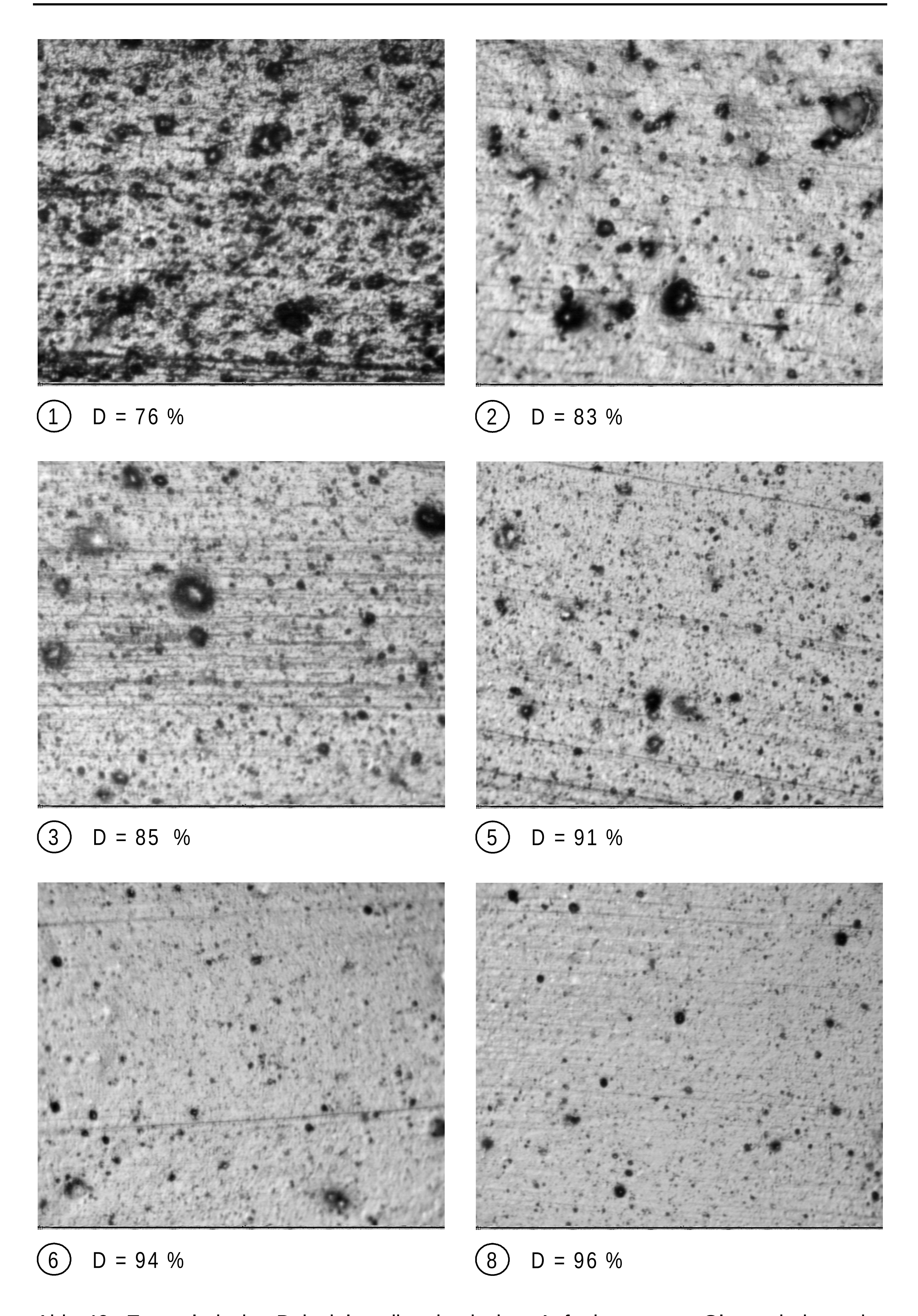


Abb. 40: Exemplarische Beispiele mikroskopischer Aufnahmen von Glanzschnitten der Kieselsäure-gefüllten Vulkanisate 1 – 8, Variation der Dispersion (Vergrößerung: 150fach, Bildfläche: 601 x 460 µm).

Mittels der beschriebenen Mischzeit-, Temperatur- und Füllgradvariation (Tab. 4) werden Vulkanisate erhalten, die sich in der Füllstoffdispersion unterscheiden. Abbildung 40 zeigt exemplarisch einige auflichtmikroskopische Aufnahmen von Vulkanisatglanzschnitten, die zur Bestimmung des Dispersionsgrads D mit dem Dispersion-Index-Analyse-System (DIAS, Kap. 5.2.13) verwendet werden. Bereits auf den Mikroskopiebildern wird qualitativ der Unterschied der Füllstoffdispersion sichtbar.

Mit der Dispersionsanalyse wird quantitativ der Anteil des dispergierten Füllstoffs (Dispersionsgrad) und der Durchmesser der nicht dispergierten Füllstoffpartikel in Kombination mit ihrer Häufigkeit bestimmt. Eine mit diesen Daten erstellte Partikelgrößenverteilung zeigt, daß beim dispersiven Mischen die Anzahl und die Größe der nicht dispergierten Füllstoffpartikel reduziert wird (Abb. 41).

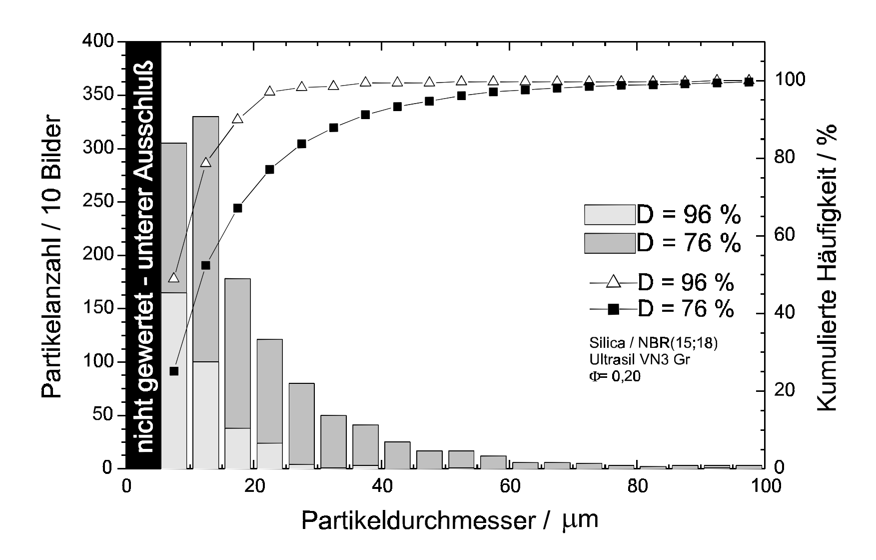


Abb. 41: Partikelgrößenverteilung und kumulierte Partikelhäufigkeit bei Variation der Dispersion (Vulkanisate 1 und 8).

Die Auftragung der normierten Partikelzahl gegen den Dispersionsgrad ergibt, wie von der Definition des Dispersionsgrads gefordert, daß bei vollständiger Dispersion tatsächlich keine undispergierten Partikel im Polymer verbleiben (Abb. 42). Bei der lichtmikroskopischen Bestimmung der Makrodispersion werden allerdings keine Partikel erfaßt, die einen geringeren Durchmesser als 6 µm aufweisen (unterer Ausschluß). Die Existenz dieser kleinsten und nicht erfaßbaren, undispergierten Partikel deutet sich im Histogramm an (Abb. 41). Die Partikelgrößenverteilung ist hier durch die untere Ausschlußgrenze beschnitten. Somit ist auch der in Abbildung 42 aufgetragene mittlere Partikeldurchmesser bei einem Anstieg des Dispersionsgrads zunehmend verfälscht. Eine Methode, die gleichzeitig die Mikro- und Makrodispersion erfaßt, wäre zur Beurteilung der tatsächlichen Dispersion wünschenswert. Die mit Hilfe des DIAS am häufigsten bestimmten Partikel weisen einen Durchmesser von 6 bis 15 µm auf und sind drei Zehnerpotenzen größer als Kieselsäure-Primärpartikel (Durchmesser: 5 – 28 nm) sowie circa zwei Zehnerpotenzen größer als die von den Primärpartikeln gebildeten Aggregate.

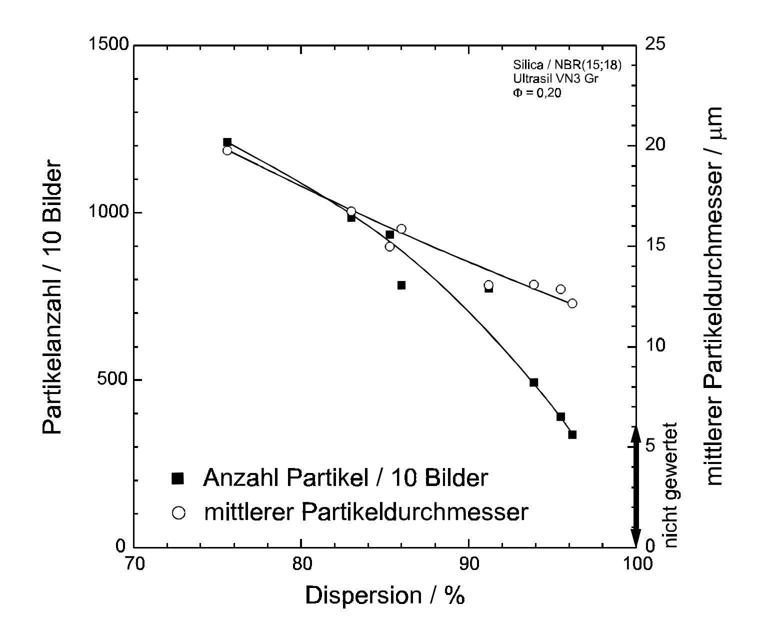


Abb. 42: Normierte Anzahl und mittlerer Durchmesser der undispergierten Partikel in Abhängigkeit der Füllstoffdispersion (Vulkanisate 1 - 8).

Die Füllstoffdispersion korreliert mit den physikalischen Eigenschaften der zugehörigen Vulkanisate. Hierdurch wird die von PAYNE [96] nach Untersuchungen zur Mischzeit geäußerte Vermutung, daß das Absinken des dynamischen Speichermoduls durch einen Anstieg der Füllstoffdispersion bedingt wird, bestätigt (Abb. 43). Durch den Abbau großer Füllstoffpartikel im Dispersionsprozeß wird in ihnen eingeschlossener Kautschuk freigesetzt und der effektive Füllstoffvolumenbruch dadurch verringert. Hiermit verbunden ist eine Zerkleinerung der Füllstoffaggregate. Beide Effekte führen zu einer Abnahme der Moduli und zu einem Anstieg des Verlustfaktors bei einer verbesserten Füllstoffdispersion. Die Abbildung macht deutlich, daß bei einem Vergleich verschiedener Vulkanisate eine Bestimmung des Dispersionsgrads unerläßlich ist.

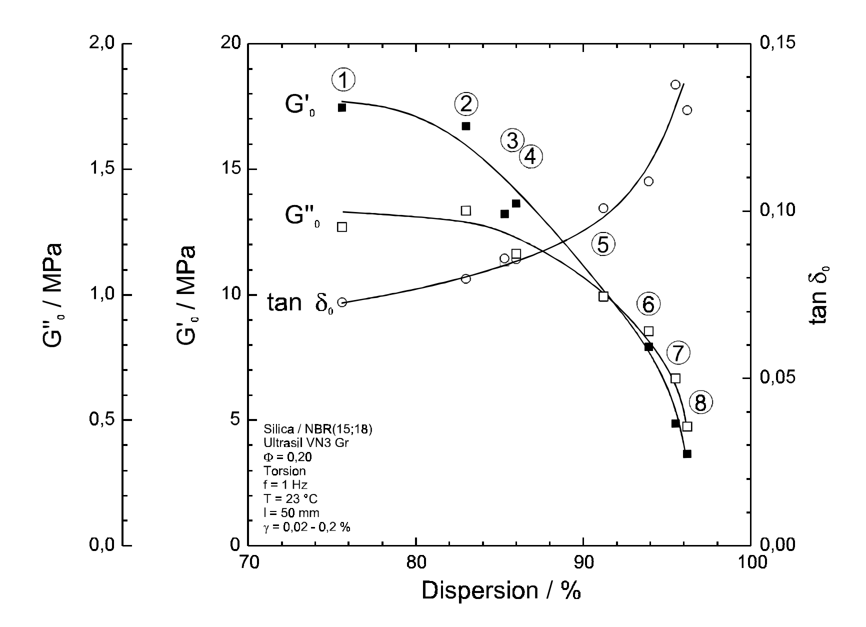


Abb. 43: Dynamische Eigenschaften (Torsion) in Abhängigkeit der Füllstoffdispersion (Vulkanisate 1 – 8).

Bei einer Betrachtung der physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Füllstoffdispersion ergibt sich allerdings die Frage, warum der Speichermodul bei sehr hohen Dispersionswerten mit der Dispersion fällt und nicht, wie es bei einer Abhängigkeit vom Dispersionsgrad physikalisch sinnvoll wäre, einen unteren Grenzwert anstrebt. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur des Kautschuks zeigt mit Ausnahme der kurz gemischten Vulkanisate* (ungefüllte Symbole) die gleiche Abhängigkeit vom Dispersionsgrad wie der Speichermodul (Abb. 44), so daß es nahe liegt, den Speichermodul gegen die Glasübergangstemperatur aufzutragen (Abb. 45).

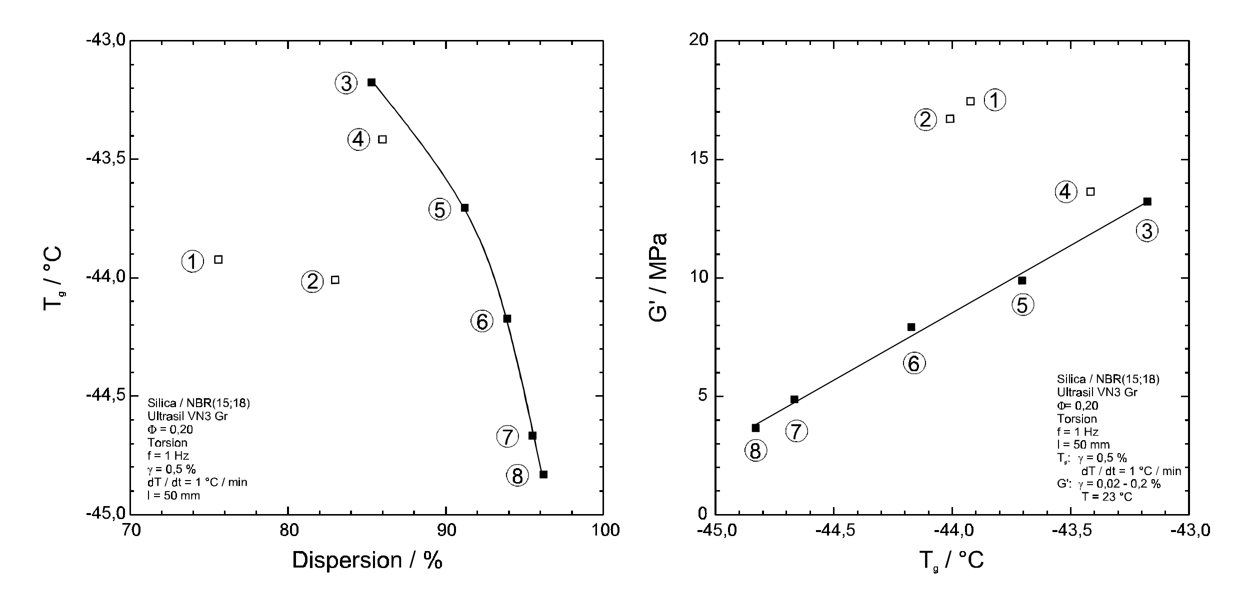


Abb. 44: Glasübergangstemperatur (aus G''_{max}) in Abhängigkeit des Dispersionsgrads (T_g bestimmt bei G''_{max}, Torsion, Vulkanisate 1 – 8).

Abb. 45: Dynamischer Speichermoduls in Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur (T_g bestimmt bei G''_{max}, Torsion, Vulkanisate 1 – 8).

Bei langer Mischdauer und hohen Dispersionsgraden ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen dem Modul und der Glasübergangstemperatur. Durch die dispersive Zerkleinerung von Kieselsäurepartikeln weisen hochdisperse Kieselsäuremischungen eine größere Phasengrenzfläche zwischen Kautschuk und Kieselsäure auf. Die hierdurch bedingte Begünstigung der Adsorption von Vernetzungschemikalien (vorrangig Zinkoxid und Stearinsäure) auf der Füllstoffoberfläche verringert die Vernetzungsdichte bei der Vulkanisation. Die Vernetzeradsorbtion ist abhängig von der Oberfläche des dispergierten Füllstoffs.

Bei Ruß-gefüllten SBR-Vulkanisaten, die mit einem CBS/DPG/Schwefel-System vulkanisiert werden, nimmt deshalb die mittels Rheometer bestimmte Zeit des Vulkanisationsoptimums (t_{100}) zu, wenn mit fortschreitender Mischdauer die Füllstoffdispersion verbessert wird [95]. Die beobachtete Zunahme der Vulkanisationsdauer Ruß-gefüllter Systeme (ca. 2 min) ist jedeoch gering gegenüber der Gesamtdauer, die zur Vulkanisation von Kieselsäure-gefüllten Vulkanisaten notwendig ist. Die untersuchten Kieselsäure-gefüllten NBR-Mischungen zeigen bei der Vulkanisation im Rheometer innerhalb kurzer

* Summe der Mischzeiten im Innenmischer und auf der Walze (Tab. 4).

Zeit einen großen Drehmomentanstieg, der durch die Zunahme der Vernetzungsdichte bei der Hauptvulkanisation verursacht wird. Anschließend wird ein mehrstündig andauernder geringer Anstieg des Drehmoments (bekannt als "Marching Modulus") beobachtet, der eine Bestimmung der t_{100}-Zeit bei diesen Systemen verhindert. Alle Vulkanisate werden deshalb 120 Minuten (160 °C) vulkanisiert. Der "Marching Modulus" wird durch einen Anstieg der Vernetzungsdichte hervorgerufen, der vermutlich durch eine lange andauernde thermische Vernetzerdesorption von der Kieselsäureoberfläche verursacht wird. Da der Speichermodul und die Glasübergangstemperatur eine Funktion der Vernetzungsdichte sind (Kap. 3.2 u. 3.4.2.2), führt die verringerte Vernetzungsdichte bei einem Anstieg des Dispersionsgrads zu der beobachteten Abnahme des Moduls und der Glasübergangstemperatur (Abb. 43 u. 44). Die Werte des Speichermoduls streben deshalb im untersuchten Disperionsbereich nicht gegen einen unteren Plateauwert. Wird die gleiche Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Vernetzungsdichte bei NBR- und BR-Vulkanisaten (Kap. 3.4.2.2) vorausgesetzt, so beträgt zwischen den Vulkanisaten 1 bis 8 die adsorptive Verringerung der Vernetzungsdichte 25 %.

Werden die Brucheigenschaften im Zugversuch bestimmt (Abb. 46), so wird ein Anstieg der Bruchspannungs- und Bruchdehnungswerte (hier auf hohem Niveau) bei einer Zunahme der Füllstoffdispersion beobachtet (Abb. 47). Als Ursache läßt sich eine Verminderung großer Phasengrenzflächen angeben, an denen eine Rißinitiierung beziehungsweise ein Rißwachstum erfolgen kann.

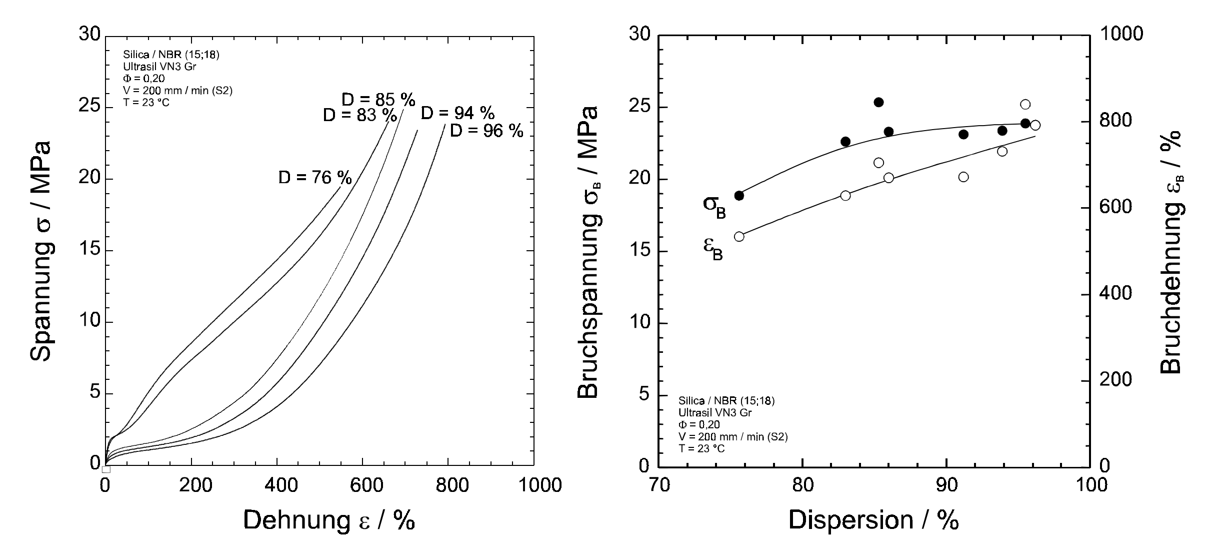


Abb. 46: Exemplarische Ergebnisse des Zugversuchs (Vulkanisate 1 – 8).

Abb. 47: Bruchspannung und Bruchdehnung des Zugversuchs in Abhängigkeit der Füllstoffdispersion (Vulkanisate 1 – 8).

Bei einer Auftragung der Bruchenergie gegen die Füllstoffdispersion ergibt sich eine erhebliche Streuung der Meßpunkte (Abb. 48). Im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit muß die Bruchenergie der Vulkanisate jedoch als unabhängig von der Dispersion des Füllstoffs angesehen werden. Vulkanisate mit schlechter Dispersion weisen bei geringer Deformation hohe Spannungswerte auf, da undispergierte Granulatkörner einen Teil des Kautschuks von der Deformation abschirmen und so den effektiven Füllstoffvolumenbruch steigern. Bei diesen Vulkanisaten wird ein Bruch bei geringer Dehnung beobachtet, weil

eine Rißausbreitung oder -initiierung an den großen Phasengrenzflächen der Granulatkörner erfolgen kann. Bei einer Verbesserung der Füllstoffdispersion werden die Granulatkörner zerkleinert und der abgeschirmte Kautschuk wird freigesetzt. Hierdurch sinken die Spannungswerte und es werden höhere Bruchspannungs- und Bruchdehnungswerte beobachtet. Die Bruchenergie bleibt unabhängig von der Füllstoffdispersion, da sich die Effekte der Spannungsminderung und der Bruchdehnungssteigerung kompensieren.

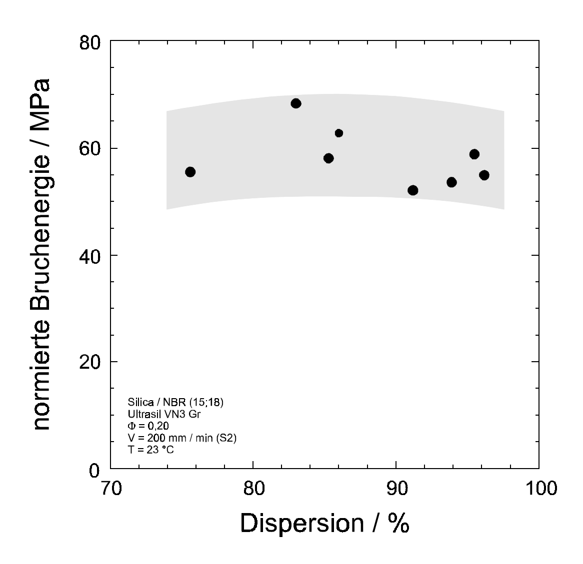


Abb. 48: Normierte Bruchenergie des Zugversuchs in Abhängigkeit der Füllstoffdispersion (Vulkanisate 1 - 8).

Der dynamische Scherversuch bietet die Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate bis zu Verformungen von 100 bis 200 % zu bestimmen. Die in Abbildung 49 dargestellten Messungen zeigen, daß der Anstieg des Speichermoduls, der von einer schlechten Dispersion verursacht wird, sich auf den Bereich geringer Verformungen beschränkt. Bei einer großen Deformation ist der Speichermodul unabhängig von der Füllstoffdispersion, da alle Vulkanisate nahezu den selben G'_{∞}-Wert aufweisen. Dieses bedeutet, daß innerhalb des Füllstoffgranulats (nicht dispergierter Füllstoff) eingeschlossener und abgeschirmter Kautschuk bei großen Deformationen frei gesetzt wird. Weiterhin ergibt sich daraus, daß die differierende Vernetzungsdichte der Vulkanisate dort keine große Veränderung der Materialeigenschaften zur Folge hat.

Eine verformungsunabhängige Betrachtung der Ergebnisse in der COLE-COLE-Darstellung (Abb. 51) ergibt für den dargestellten Bereich mittlerer und hoher Deformation einen Anstieg des Verlustfaktors bei der Verschlechterung der Dispersion.

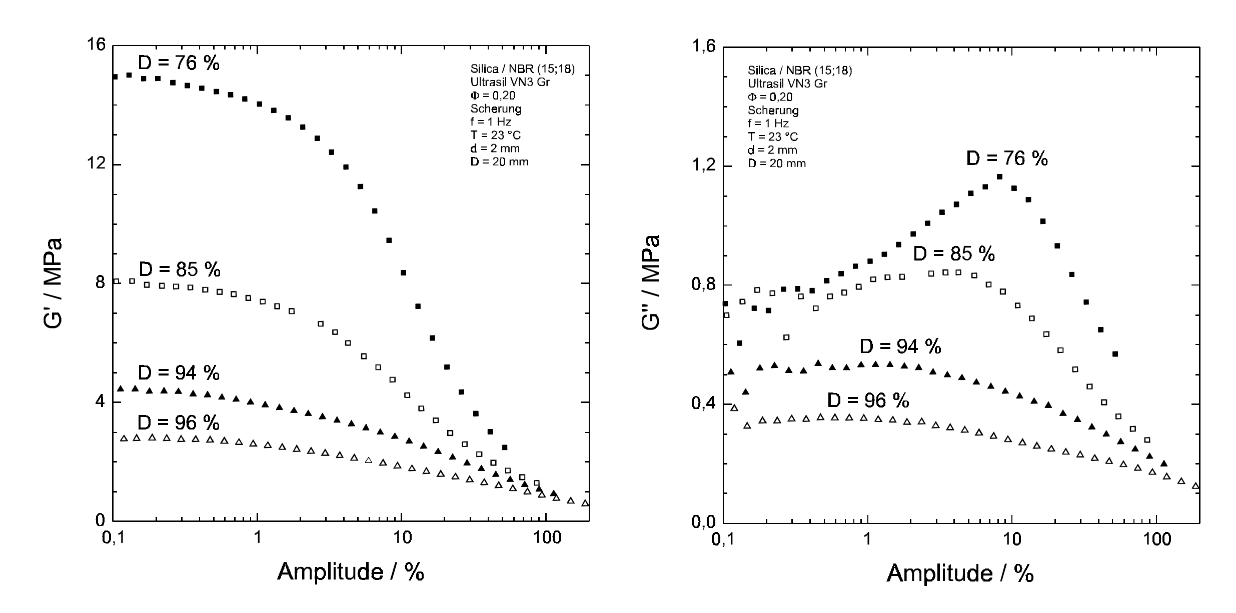


Abb. 49: Dynamischer Speichermodul Kieselsäure-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Dispersion, (exempl. Vulkanisate der Serie 1 - 8).

Abb. 50: Dynamischer Verlustmodul Kieselsäure-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Dispersion, (exempl. Vulkanisate der Serie 1 - 8).

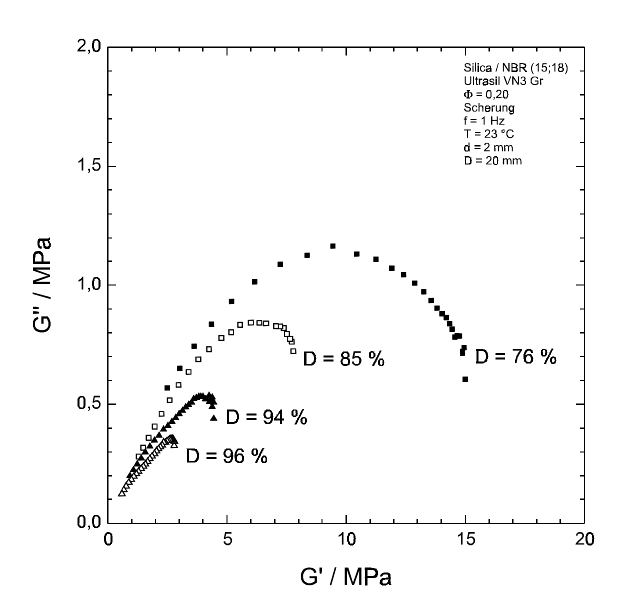


Abb. 51: Ergebnisse des dynamischen Scherversuchs in der COLE-COLE-Darstellung (exemplarische Vulkanisate der Serie 1 - 8).

Der sigmoidale Abfall des Speichermoduls ergibt sich durch die Zerstörung des Füllstoffnetzwerks während der Deformation. Die Amplitude des Verlustmodulmaximums $\gamma(G''_{max})$ ist ein Maß für den Zustand des Füllstoffnetzwerks bzw. dessen Widerstandskraft (Kap. 3.3.1.2). Das Füllstoffnetzwerk sollte bei guter Dispersion wegen der höheren Anzahl freier Aggregate besser ausgebildet und somit widerstandsfähiger gegenüber einer Zerstörung sein. Im Scherversuch zeigt sich hingegen eine Abnahme der $\gamma(G''_{max})$-Werte bei einer Verbesserung der Füllstoffdispersion (Abb. 50 u. 52).

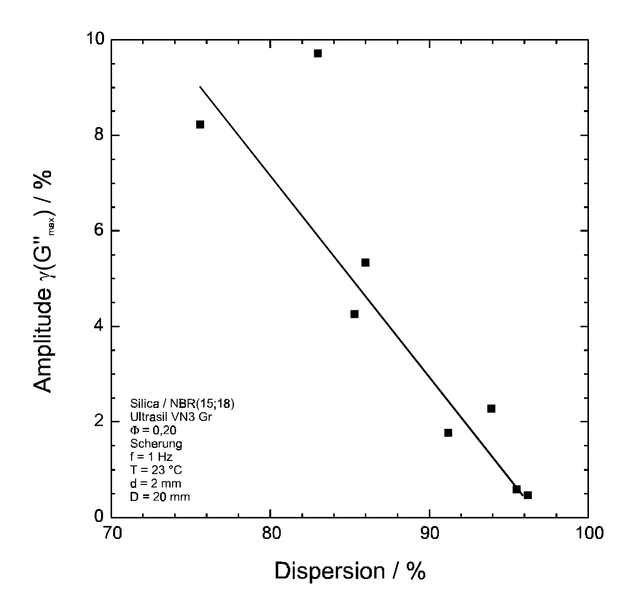


Abb. 52: Auftragung der Amplitude des Verlustmodulmaximums (Scherung) gegen den Dispersionsgrad (Vulkanisate 1 – 8).

Auch Ruß-gefüllte Vulkanisate zeigen bei einer Steigerung der Mischzeit (und somit der Dispersion) eine Abnahme der $\gamma(G''_{max})$-analogen Amplitude des Verlustfaktormaximums $\gamma(\tan \delta_{max})$ [96]. Dieser Effekt läßt sich dadurch erklären, daß hochdisperse Mischungen eine große Phasengrenzfläche zwischen Füllstoff und Kautschuk aufweisen und die Adsorptionsfähigkeit des Füllstoffs für Vernetzungschemikalien verbessert wird. Die resultierende Verarmung des Kautschuks an Vernetzungschemikalien führt zu einer geringeren Vernetzungsdichte nach der Vulkanisation. Da jedoch die Vernetzungsdichte des Kautschuks auch zur Steifigkeit des Füllstoffnetzwerks beiträgt, bewirkt eine geringe Vernetzungsdichte die beobachtete Abnahme der $\gamma(G''_{max})$-Werte (Kap 3.4.2.2).

3.4.2.2 Vernetzungsdichte isodisperser Vulkanisate

Die Abhängigkeit des Speichermoduls von der Vernetzungsdichte läßt sich an isodispersen Vulkanisaten verschiedener Vernetzungsdichte untersuchen. Da die Steifigkeit ungefüllter Vulkanisate linear mit der Netzknotendichte ansteigt [33], wird die Vernetzungsdichte durch eine Variation der Vernetzerkonzentration eingestellt. Hierzu wird das Verhältnis der Chemikalien CBS, Schwefel, Zinkoxid und Stearinsäure konstant gehalten. Die Angabe der Dosierung wird prozentual auf die Standardrezeptur bezogen (Tab. 17, Kap. 5.2.8). Als Kautschuk wird Poly(butadien) [E-BR (19;0)] gewählt, da bei diesem die Adsorption von Vulkanisationschemikalien, wegen des großen Polaritätsunterschieds zur Kieselsäure (Ultrasil VN3 Gr), den größten Einfluß auf die Eigenschaften der Vulkanisate haben sollte (Tab. 1). Nach dem Mischen des Kautschuks mit Kieselsäure, Zinkoxid und Stearinsäure wird in vier gleiche Teile dieser Vormischung nochmals Zinkoxid und Stearinsäure (außer bei der Mischung mit der geringsten Vernetzerdosierung) sowie CBS und Schwefel auf der kalten Walze eingearbeitet und zwei Stunden vulkanisiert. Alle Vulkanisate weisen einen Dispersionsgrad von 90 % auf.

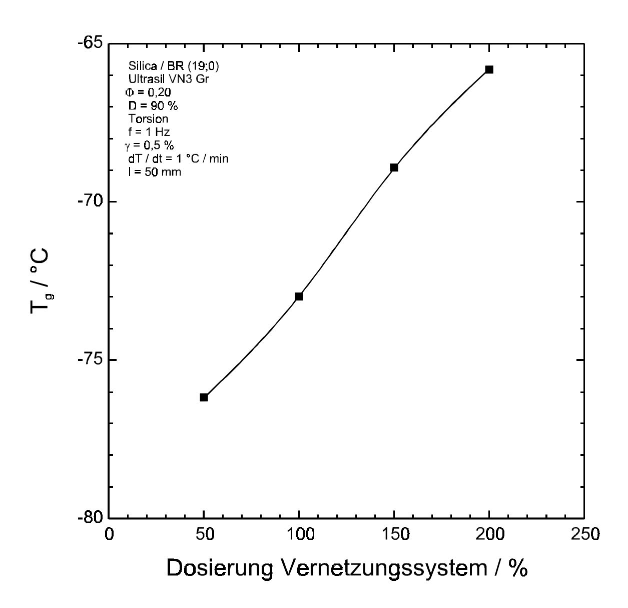


Abb. 53: Auftragung der Glasübergangstemperatur (aus G''_{max}) gegen die Dosierung des Vernetzersystems.

Die Vulkanisate weisen eine fast lineare Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Dosierung des Vernetzungssystems auf (Abb. 53). Da Schwefelnetzknoten und Schwefelmodifikationen der Polymerhauptkette zu dem beobachteten Anstieg der Glasübergangstemperatur führen, läßt sich folgern, daß die Schwefelkonzentration im Kautschuk linear mit dem eingesetzten Schwefel ansteigt und zu dem beobachteten Anstieg der Glasübergangstemperatur führt. Vermutlich erfolgt keine Adsorption des unpolaren Schwefels auf der polaren Oberfläche der Kieselsäure.

Ungefüllte Vulkanisate zeigen eine lineare Abhängigkeit des Moduls von der Netzknotendichte, die unabhängig von der Netzknotenstruktur ist [33]. Weiterhin führt eine Verminderung der Aktivatorkonzentration (Zinkoxid und Zinkstearat) bei der CBS-beschleunigten S-Vulkanisation zu einer Abnahme der Netzknotendichte. Bei den untersuchten Kieselsäure-gefüllten Vulkanisaten steigt hingegen der dynamische Speichermodul sigmoidal mit der Vernetzerdosierung an (Abb. 54). Daraus folgt, daß in den Kieselsäure-gefüllten Vulkanisaten eine adsorptive Verringerung der Aktivator- (Zinkoxid und Stearinsäure) oder Beschleunigerkonzentration in der Kautschukmatrix bei geringer Dosierung zu einer unterproportionalen Vernetzungsdichte führt. Es ist anzunehmen, daß vorwiegend eine Adsorption der polaren Vernetzerbestandteile Zinkoxid, Stearinsäure und Zinkstearat auf der Kieselsäureoberfläche erfolgt (Kap. 3.2.2.2). Bei einer gegenüber der Standardrezeptur erhöhten Vernetzerdosierung tritt eine Sättigung der Kieselsäure durch das Adsorbat ein, so daß die Konzentration aller Vernetzerchemikalien in der Kautschukmatrix mit ihrer Dosierung zunimmt. Die Vernetzungsdichte und der beobachtete Speichermodul steigen hierdurch ebenfalls mit der Dosierung an.

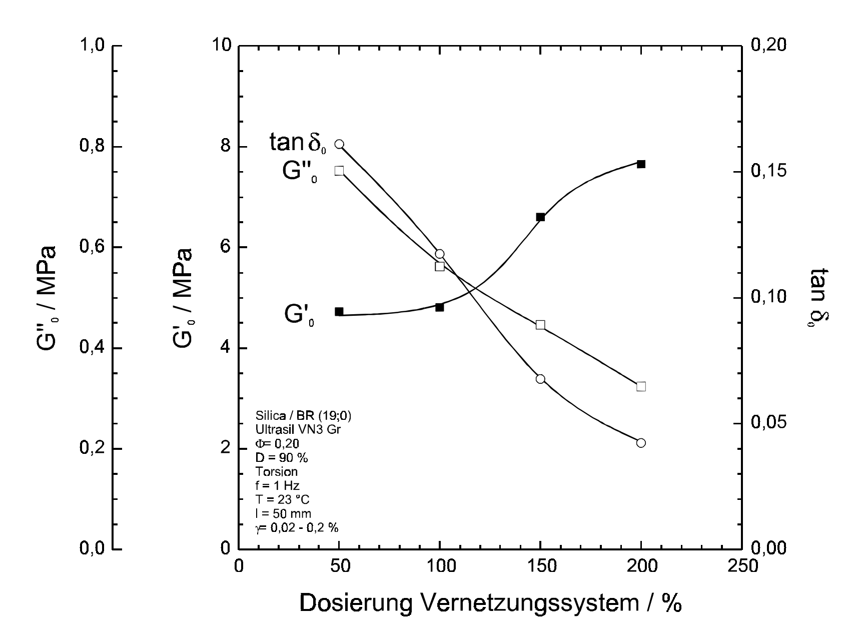


Abb. 54: Auftragung der dynamischen Eigenschaften gegen die Dosierung des Vernetzersystems.

Zug-Dehnungsmessungen ergeben, ebenso wie der dynamische Torsionsversuch, einen Anstieg des Moduls mit der Vernetzerdosierung (Abb. 55). Die Bruchdehnungswerte und Bruchspannungswerte (Abb. 56) durchlaufen, wie im Fall ungefüllter Vulkanisate, ein Maximum bezüglich der Vernetzerdosierung (ε_B^{max} = 100 V %, σ_B^{max} = 120 V %), das nur knapp oberhalb der gewählten Standardvernetzerdosierung liegt.

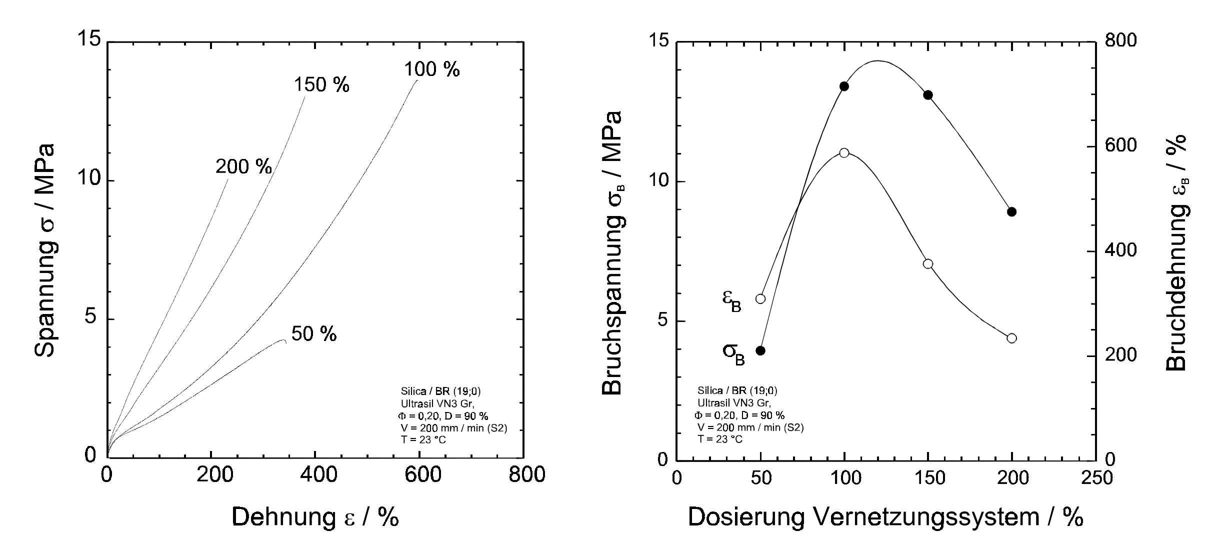


Abb. 55: Zugversuch, Variation der Vernetzerdosierung (Dosierung / V %).
Abb. 56: Bruchspannung und Bruchdehnung des Zugversuchs in Abhängigkeit der Vernetzerdosierung.

Im dynamischen Scherversuch wird erkennbar, daß eine Zunahme der Kautschukvernetzung im gesamten Verformungsbereich zu einem Anstieg des Speichermoduls, verbunden mit einer Verringerung des Verlustmoduls, führt (Abb. 57 u. 58). Der dynamische Versuch läßt zudem erkennen, daß die zur Zerstörung des Füllstoffnetzwerks notwendige Deformation, deren Kriterium die Verformungsamplitude des G'-Wendepunkts

und des G''-Maximums ist, mit der Vernetzerdosierung ansteigt. In der verformungsunabhängigen COLE-COLE-Darstellung des dynamischen Scherversuchs (Abb. 59) ergibt sich aus der Verschiebung des Maximums zu höheren G'-Werten, daß zur Zerstörung des Füllstoffnetzwerks auch eine größere Kraft bei erhöhter Vernetzerdosierung aufgewendet werden muß. Eine hohe Vernetzungsdichte des Kautschuks vermindert somit den Abbau des Füllstoffnetzwerks bei einer Deformation des Vulkanisats. Die Modulkurven zeigen in der COLE-COLE-Darstellung links der Maxima eine Abnahme der Steigung mit der Vernetzerdosierung. Die gering-vernetzten Vulkanisate weisen somit einen größeren Verlustfaktor auf und zeigen ein viskoseres Verhalten.

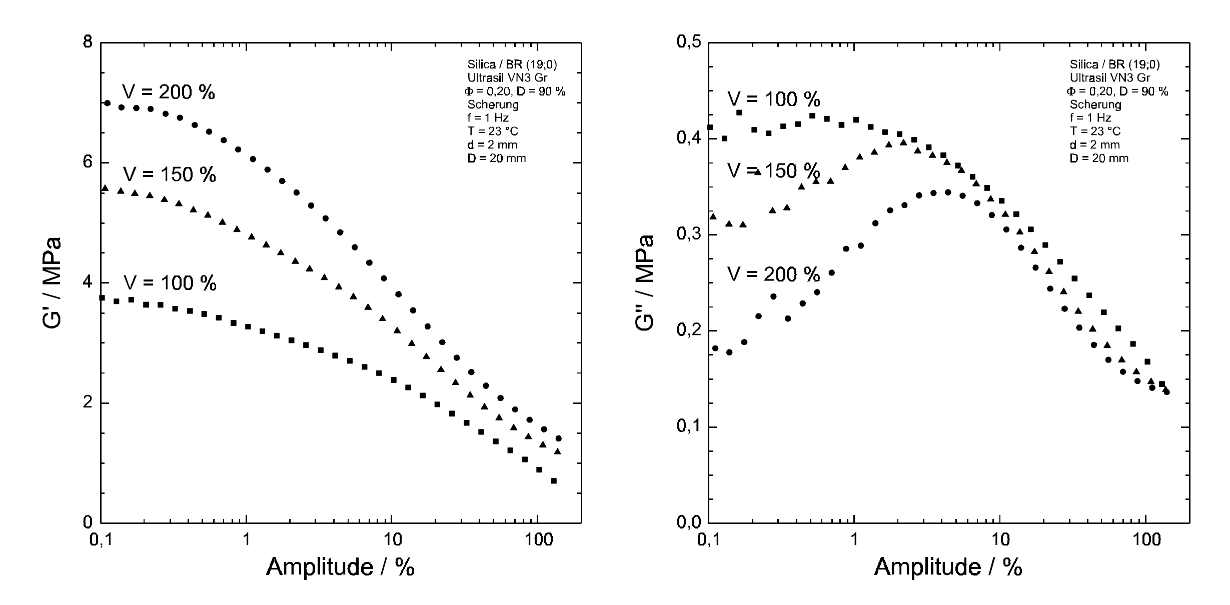


Abb. 57: Dynamischer Speichermodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter BR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Vernetzerdosierung [V / %].

Abb. 58: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter BR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Vernetzerdosierung [V / %].

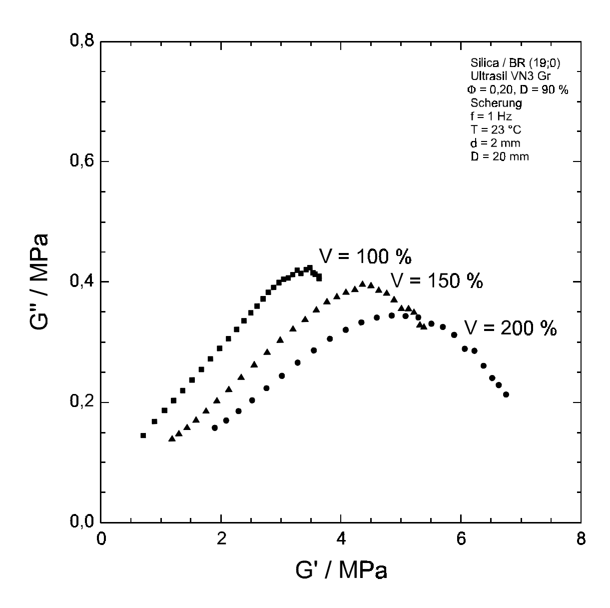


Abb. 59: Ergebnisse des dynamischen Scherversuchs in der COLE-COLE-Darstellung (Vernetzer / V %).

3.5 Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung

3.5.1 Theoretische Aspekte der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung

Bei der Herstellung gefüllter Vulkanisate ist die Benetzung des Füllstoffs mit dem Polymer ein wichtiger Teil des Mischprozesses. Vom thermodynamischen Standpunkt kann dieser Vorgang als eine Adsorption eines polymeren Moleküls auf einer Festkörperoberfläche aufgefaßt werden. Da die adsorptive Immobilisierung einer Polymerschmelze (Elastomer) zu einem Wechsel des Aggregatzustands (amorpher Feststoff) und der physikalischen Eigenschaften eines Polymeranteils führt, ist sie für den Materialwissenschaftler von besonderem Interesse.

3.5.1.1 Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom Löslichkeitsparameter zweiphasiger Polymere

Die Grenzflächenspannung zwischen zwei nicht ineinander löslichen Polymeren entspricht der Freien Energie, die zur Schaffung der Grenzfläche aufgebracht werden muß. Die Freie Gesamtenergie eines zweiphasigen Systems ergibt sich aus der Summe der Freien Energie der reinen Domänen und der Freien Energie der Grenzflächen. Da alle Systeme eine Minimierung der Gesamtenergie anstreben, hat die hohe Grenzflächenspannung unverträglicher Polymerpaare eine Reduktion der Phasengrenzfläche zur Folge. Hiermit verbunden ist nach einer Untersuchung von WU [112] eine lineare Zunahme des Domänendurchmessers d mit der Grenzflächenspannung γ_{AB} (Gl. 13).

$$\gamma_{AB} = gd\eta \,/\, 4p^{\pm 0,84} \qquad \text{(Gl. 13)}$$

g ≡ Scherrate
η ≡ Viskosität der Überschußkomponente
p ≡ Viskositätsverhältnis ($p^{+0,84}$ für $p > 1$ und $p^{-0,84}$ für $p < 1$)

Entsprechend theoretischer Betrachtungen von HELFAND und TAGAMI [113] ist die Grenzflächenspannung der Differenz der Löslichkeitsparameter δ (Kap. 3.5.1.3) der Polymerphasen A und B proportional (Gl. 14).

$$\gamma_{AB} = (\delta_A - \delta_B) \bullet r_0[\rho mkT/6M]^{0,5} \qquad \text{(Gl. 14)}$$

r_0 ≡ Molekülkettenendabstand
ρ ≡ Dichte
m ≡ mittlere Molmasse der Monomereinheiten
M ≡ mittlere Molmasse der Polymere A und B

PETERSEIM [114], ISSEL [115] und SCHUSTER [104] zeigen an zweiphasigen Kautschukverschnitten, daß die Domänengröße (und damit auch die Grenzflächenspannung) eine lineare Funktion der Löslichkeitsparameterdifferenz ist. Die Löslichkeitsparameterdifferenz drückt hierbei die Balance der Partikel-Partikel- und Partikel-Matrix-Wechselwirkungen aus.

In Mikrogel-gefüllten Kautschukmischungen ist die Domänengröße durch die Vernetzung des Mikrogels fixiert. Zur Minimierung der Gesamtenergie kann eine Verringerung der Phasengrenzfläche nur durch eine Agglomeration der Füllstoffpartikel erreicht werden, bei der Partikel-Matrix-Kontakte zu Partikel-Partikel-Kontakten umgewandelt werden. Üblicherweise liegt eine gefüllte Mischung nach dem Mischprozeß in einem Ungleichgewichtszustand vor, da die Partikel durch einen äußeren Zwang voneinander separiert werden. Ist die Differenz der Löslichkeitsparameter klein, so liegt eine gute Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung vor, und der Füllstoff kann wegen der geringen Grenzflächenspannung von der Matrix gut benetzt werden. Es liegen viele freie Partikel vor und es tritt noch keine Perkolation der Partikel ein. Bei einer hohen Differenz der Löslichkeitsparameter agglomerieren jedoch bei gleichem Füllstoffvolumenbruch die Partikel wegen der schlechten Wechselwirkung bzw. Benetzbarkeit mit dem Matrixkautschuk, und es resultiert ein Füllstoffnetzwerk. Die Bildung des Füllstoffnetzwerks (der Gelpunkt) wird somit durch die Verträglichkeit (Differenz der Löslichkeitsparameter) gesteuert. Ein definiertes dynamisches Eigenschaftsniveau kann bereits mit einer geringen Menge des Mikrogels erreicht werden, wenn die Partikel bei einer hohen Differenz der Löslichkeitsparameter schon bei einem niedrigen Füllstoffvolumenbruch agglomerieren.

3.5.1.2 Flokkulation des Füllstoffs

Die Agglomeration der Partikel erfolgt in einem Flokkulation genannten Prozeß, in dem die Partikel nach einer Diffusion Interpartikelkontakte aufbauen [116, 117]. Hierbei kommt es zu einer Veränderung der Füllstoffmorphologie im Polymer. Der Flokkulationsprozeß ist abhängig von der Energie des Systems im Ausgangszustand. Diese Energie ergibt sich aus dem Niveau der Partikel-Partikel- und Partikel-Polymer-Wechselwirkung sowie dem Dispersionszustand. Der Diffusionsprozeß wird bestimmt durch die Kettenbeweglichkeit des Polymers (hohe Temperatur, geringe Molmasse, geringe Viskosität), eine geringe Interpartikeldistanz (hoher Füllstoffvolumenbruch, geringer Partikeldurchmesser) und eine hohe Beweglichkeit der Partikel (geringer Partikeldurchmesser) [118].

Eine Untersuchung an Ruß- und Kieselsäure-gefüllten SBR-Mischungen, die frei von Vernetzungschemikalien sind, zeigt, daß die Flokkulation bei einem hohen Füllstoffvolumenbruch und bei hoher Vulkanisationstemperatur ein schneller Prozeß ist, der bereits nach 10 bis 20 min vollständig abgeschlossen ist (Abb. 60) [119]. Im Regelfall liegt der Füllstoff daher in der Kautschukmischung bereits agglomeriert vor, ehe die Vulkanisation gestartet wird. Durch die Deformation des Formgebungsprozesses getrennte Partikel-Partikel-Kontakte können vermutlich vollständig innerhalb der Inkubationszeit der konkurrierenden Vulkanisation wiederhergestellt werden. Der Flokkulationseffekt ist um so größer, je unverträglicher Füllstoff und Polymer sind. Dieses bedeutet, daß die beobachtete Zunahme der Viskosität nicht durch eine Adsorption des Matrixkautschuks auf der Füllstoffoberfläche, sondern durch die Bildung eines Füllstoffnetzwerks verursacht wird. Im Fall der Ruß-gefüllten Mischungen ist vermutlich die Abnahme der Mischungsviskosität mit der Temperatur größer als der Flokkulationseffekt, so daß es - verglichen mit den Kieselsäure-gefüllten Mischungen - zu einer Umkehr der Reihenfolge bezüglich des Temperatureinflusses kommt.

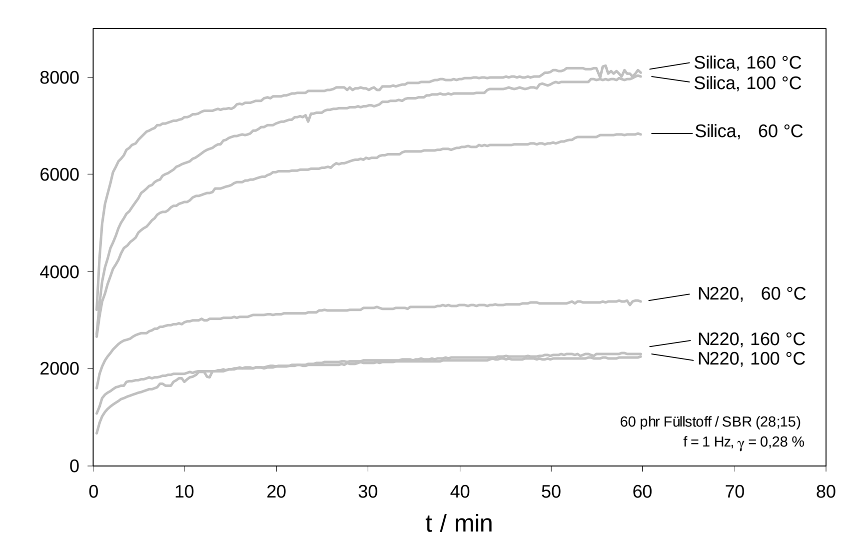


Abb. 60: Ruß N220- beziehungsweise Kieselsäure Ultrasil 7000 Gr-Flokkulation in gefüllten SBR (25;25)-Kautschukmischungen, Variation der Temperatur [119].

In einer weiteren Untersuchung wurde ein Kieselsäure-gefülltes SBR-Vulkanisat (Kieselsäuremodifizierung mit Bis[(triethoxysily)propyltetrasulfan]) verglichen mit einer für die Dauer der Vulkanisation gelagerten, analogen, vernetzerfreien Kautschukmischung (Abb. 61).

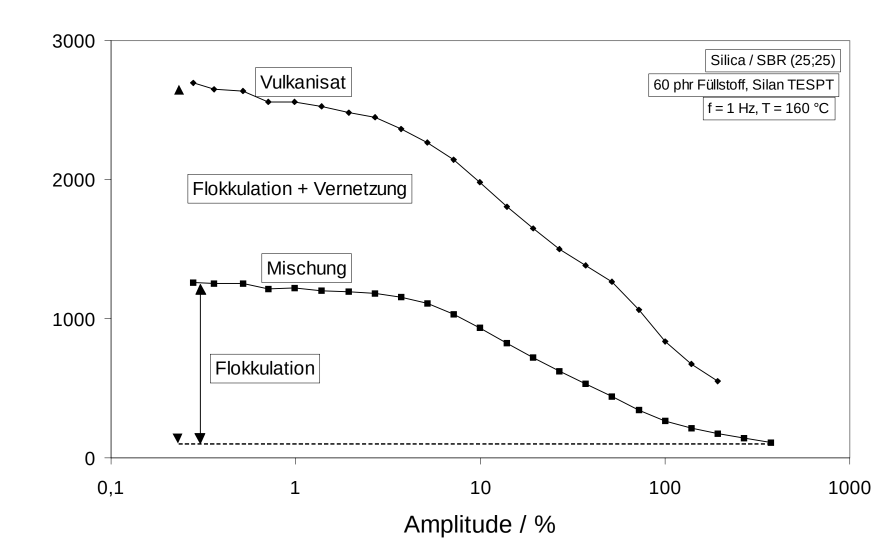


Abb. 61: Dynamischer Speichermodul einer Kieselsäure-gefüllten Kautschukmischung und eines Vulkanisats in Abhänigkeit der Deformation [Ultrasil 7000 Gr + Silan TESPT, SBR (25;25)] [119].

Zur Charakterisierung kann der Wert des Moduls bei hoher Deformation (G'_∞ = 113 kPa) als Referenz einer nicht flokkulierten und nicht vulkanisierten Probe verwendet werden. Bei geringer Deformation ergibt sich bei der flokkulierten Probe ein Modulwert von G'_0 = 1262 kPa, und bei der zusätzlich vulkanisierten Probe resultiert ein Wert von G'_0 = 2697 kPa. Bei geringer Deformation setzt sich der Modulwert des Vulkanisats anteilig aus einem Beitrag des Füllstoffnetzwerks, das durch die Flokkulation entsteht, und der Vernetzung zusammen. In Systemen mit einer guten Füllstoff-Kautschuk-Verträglichkeit ist der Beitrag der Vernetzung ungefähr gleich groß, wie der Beitrag der Flokkulation.

In dem beschriebenen Fall ist die Triebkraft für eine Phasenseparierung zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk durch die Silanisierung deutlich herabgesetzt. Zum einen verbessern die durch das Silanisierungsreagenz* eingeführten Alkylgruppen die Verträglichkeit zwischen den beiden Phasen (Kap. 3.8.1.2), zum anderen verhindert die Pfropfung von Kautschuk durch die Polysulfangruppe des Silans die Phasentrennung (Kap. 3.8.1.2.2). In Systemen, die unmodifizierte Kieselsäure enthalten, wird deshalb ein größerer Beitrag der Flokkulation erwartet.

3.5.1.3 Bestimmung des Löslichkeitsparameters

Der von HILDEBRAND und SCOTT [120] eingeführte Löslichkeitsparameter δ ($\equiv$ Hildebrandparameter) ist ein Maß für das Wechselwirkungsvermögen einer Substanz und entspricht per Definition der Quadratwurzel der Kohäsionsenergiedichte (Gl. 15). Diese entspricht der volumenspezifischen Energie, die notwendig ist, um die Kohäsionskräfte eines Mols gleicher Moleküle bei seiner Verdampfung aufzuheben. Der Löslichkeitsparameter kann mit der molaren Kohäsionsenergie ΔE_m und dem molaren Volumen V_m einer Substanz berechnet werden.

$$\delta = (\Delta E_m / V_m)^{0,5} \qquad \text{(Gl. 15)}$$

Eine ideale Wechselwirkung zwischen zwei Stoffen liegt vor, wenn die Differenz ihrer Löslichkeitsparameter null ist, das heißt, die Löslichkeitsparameter beider Komponenten gleich groß sind. Auf Grund ähnlicher chemischer Struktureinheiten weisen beide Komponenten dann die gleiche Polarisierbarkeit auf. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen der reinen Phasen sind dann nicht unterscheidbar von den Wechselwirkungskräften zwischen den Phasen, so daß beide Stoffe ideal ineinander löslich sind.

Der Löslichkeitsparameter niedermolekularer Verbindungen wird aus ihrer Verdampfungsenthalpie berechnet. Da die Verdampfung hochmolekularer Stoffe ohne Zersetzung nicht möglich ist, erfolgt die Bestimmung des δ-Parameters bei Polymeren mittels Dampfdruckosmose [121, 122], inverser Gaschromatographie (IGC) [123, 124, 125] oder bei vernetzten, also unlöslichen Polymeren durch Gleichgewichtsquellung [126, 127] mit Lösungsmitteln bekannter Löslichkeitsparameter. Weiterhin ist eine Berechnung des δ-Parameters vieler organischer Verbindungen mittels der bekannten Energiebeiträge ihrer Struktureinheiten mit den Inkrementsystemen von SMALL [128], HOY [129] und anderen [130, 131] möglich. Das System von FEDORS [132] beinhaltet ein besonders breites Spektrum chemischer Struktureinheiten.

Die zuvor genannten Inkrementsysteme bieten für die genaue Berechnung des δ-Parameters von Polymeren, insbesondere von chemischen und strukturellen Copolymeren, nicht die notwendige mikrostrukturelle Unterscheidung zwischen Doppelbindungen in der Polymerhauptkette oder in Vinylseitengruppen. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Löslichkeitsparameter von BR, SBR und NBR deshalb mit Gleichung 16 berechnet. Diese basiert auf Messungen von PETERSEIM [114], der mittels IGC zeigt, daß bei Copolymeren des 1,3-Butadiens eine lineare Abhängigkeit des δ-Parameters vom Comonomer- (Styrol) und

* Silan TESPT: Bis[trialkoxysilylpropyl]tetrasulfan

Vinylgehalt besteht. Die mathematische Beschreibung dieser Ergebnisse von SCHUSTER et al. [133] wird hierzu unter Einbeziehung der Messungen von ISSEL [115] um einen Summanden für das Comonomer Acrylnitril erweitert. Für den δ-Parameter des Naturkautschuks werden die Werte von PETERSEIM und ISSEL gemittelt.

$$\delta = \left[17170 - 6{,}9(V) + 27{,}2(S) + 152{,}2(ACN)\right](J^{0{,}5}m^{-1{,}5}) \qquad (T = 23\ °C) \qquad (Gl.\ 16)$$

In Gleichung 16 bezeichnen die Variablen V, S und ACN den Vinyl-, Styrol- und Acrylnitrilgehalt in Gewichtsprozenten. Es wird deutlich, daß Styrolgruppen den Wert des Löslichkeitsparameters leicht und Nitrilgruppen den Wert sehr stark steigern, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Kautschukpolarität ist. Die Senkung des δ-Parameters durch Vinylgruppen kann mit ihrem großen molaren Volumen erklärt werden, da die Polarisierbarkeit der Vinylgruppe vergleichbar mit der Polarisierbarkeit der Doppelbindungen in der Polymerhauptkette ist.

Mit dem Löslichkeitsparameter läßt sich die molekulare Wechselwirkung von wenig polaren Substanzen gut abschätzen. Zur Berücksichtigung verschiedener Formen der Wechselwirkung wurde von HANSEN [134, 135, 136] und anderen [137, 138] ein mehrdimensionaler Löslichkeitsparameter entwickelt. Dessen fraktionelle Parameter drücken die unabhängigen Beiträge von Dispersionskräften, permanenten Dipol-Dipol-Kräften und H-Brückenbindungen zum Gesamtparameter δ aus. Für den mehrdimensionalen (und den eindimensionalen) δ-Parameter liegen tabellierte Werte für einige niedermolekulare Substanzen und Homopolymere vor [139, 140]. Mit ihnen kann auch die Mischbarkeit von polaren (hydroxylhaltigen) Polymeren mit verschiedenen anderen Polymeren qualitativ vorausgesagt werden [141, 142].

Im Fall von Substanzen, die nach dem LEWIS-Konzept als Säuren und Basen (Protonendonator oder -akzeptor oder als Elektronendonator oder -akzeptor) wirken können, versagt allerdings eine quantitative Anwendung des Löslichkeitsparameterkonzepts. Der Grund besteht zum einen darin, daß polare Substanzen eine gerichtete Wechselwirkung aufweisen. HOY [129] weist beispielsweise darauf hin, daß die Selbstassoziation von Carbonsäuren durch H-Brückenbindungen zu einem niedrigeren Löslichkeitsparameter führt. Zum anderen kann die Wechselwirkung zwischen verschiedenartigen Molekülen größer sein, als der Löslichkeitsparameter erwarten läßt. Dieses ist zum Beispiel dann der Fall, wenn ein Cyanid mit einem Alkohol in Wechselwirkung tritt. Die Autohäsion eines Alkylnitrils besteht neben der dispersiven Anziehung aus einer Anziehung der polarisierten Cyanogruppen. Bei Kontakt des Cyanids mit einem Alkohol kann zwischen beiden jedoch zusätzlich eine H-Brückenbindung gebildet werden, so daß die Kohäsionsenergie des Cyanids größer als seine Autohäsionsenergie ist. Der genannte Fall ist in der Kautschuktechnologie zum Beispiel dann von Bedeutung, wenn Kieselsäure als Füllstoff in Acrylnitrilkautschuken verwendet wird. Der Vergleich von Bindungsenergien verschiedener Bindungsarten macht die Bedeutung polarer Bindungsanteile für die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Substanzen deutlich (Tab. 5).

DRAGO et al. [143, 144, 145] haben mit Hilfe von kalorimetrisch bestimmten Mischungsenthalpien nachgewiesen, daß die Bindungskräfte einer Substanz weitgehend unab-

hängig vom Wechselwirkungspartner sind, wenn eine ionische Bindung oder H-Brückenbindung gebildet wird. Basierend auf der Säure-Base-Definition von LEWIS, nach der Säuren Elektronen- und Protonendonatoren und Basen Elektronen- und Protonenakzeptoren sind, muß jeder Verbindung eine Akzeptor- und Donatorkapazität zugewiesen werden. Hierdurch können starke symmetrische Wechselwirkungen (Säure-Base) neben schwachen asymmetrischen Wechselwirkungen (Base-Base oder Säure-Säure) unter Vernachlässigung dispersiver Wechselwirkungen richtig berücksichtigt werden.

Tab. 5: Ein Vergleich verschiedener Bindungsenergien nach WU [146].

Bindungstyp	Bindungsenergie kJ / mol
dispersive Bindung	21
Bindung permanenter Dipole	bis 42
Bindung induzierter Dipole	bis 2
H-Brückenbindung: Wasser	29
H-Brückenbindung: Ethanol	17
H-Brückenbindung: Essigsäure	67
kovalente Bindung	63 bis 712
ionische Bindung	586 bis 1047

Soll die Wechselwirkung von polaren Stoffen mit dem Löslichkeitsparameter korrekt beurteilt werden, so dürfen somit nur Substanzen verglichen werden, die physikalische Bindungen des gleichen Typs eingehen. Beispielsweise kann die Wechselwirkung zwischen einem Alkohol und Kautschuken mit variablem Nitrilgehalt oder variablem Styrolgehalt mit dem δ-Parameter des Kautschuks beurteilt werden, wenn ein Vergleich nur innerhalb der Acrylnitril- oder Styrolcopolymere vorgenommen wird. Ein Vergleich zwischen diesen beiden Copolymerfamilien kann nicht vorgenommen werden, da NBR-Kautschuke im Gegensatz zu den SBR-Kautschuken H-Brückenbindungen mit dem Alkohol bilden. Eine detailliertere Betrachtung dieses Aspekts erfolgt im nächsten Abschnitt.

3.5.1.4 Adsorption von Modellverbindungen auf Füllstoffen

Zur Diskussion der Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung ist die Kenntnis der Grenzflächenspannung oder der Löslichkeitsparameter aller Komponenten notwendig. Während genaue δ-Parameter-Werte der verwendeten Kautschuke und Mikrogele vorliegen, sind die Werte von Ruß und Kieselsäure nicht literaturbekannt. Eine Abschätzung des Kieselsäure-δ-Parameters ergibt unter Berücksichtigung der oberflächenfunktionellen Silanol- und Siloxangruppen Werte, die weit oberhalb der verwendeten polaren Acrylnitrilkautschuke liegen. Die Kieselsäure ist somit wesentlich polarer als alle verwendeten Polydienkautschuke. Eine ähnliche Abschätzung des Ruß-δ-Parameters ist nicht möglich, da seine chemische Oberflächenstruktur, insbesondere die Existenz von Heteroatome enthaltenden funktionellen Gruppen, bislang kontrovers diskutiert wird [7]. Aus Konkurrenzadsorptionsexperimenten mit verschiedenen Kautschuken gleicher Molmasse ist jedoch

bekannt, daß Ruß Poly(styrol)-Moleküle präferentiell gegenüber Poly(isopren)- und Poly-(butadien-co-styrol)-Molekülen physisorbiert [147]. Somit muß der Löslichkeitsparameter des Rußes den Wert des Polystyrols (19920 $J^{0,5}m^{-1,5}$ [114]) oder einen größeren Wert aufweisen (Adsorptionsexperimente mit polareren Polymeren zu einer genaueren Abschätzung des δ-Parameters sind nicht bekannt). In Übereinstimmung mit dieser Abschätzung zeigen Ruß-gefüllte SBR-Vulkanisate einen Anstieg des Gelpunkts Φ* mit dem Styrolgehalt (Abb. 62). Durch den Anstieg des Löslichkeitsparameters mit dem Styrolgehalt sinken die Löslichkeitsparameterdifferenz und die Grenzflächenspannung zwischen dem Ruß und dem SBR-Kautschuk. Wegen der besseren Wechselwirkung zwischen den Komponenten agglomerieren weniger Partikel, so daß das Füllstoffnetzwerk erst bei einem höheren Füllstoffvolumenbruch (dem Gelpunkt) entsteht. Die Bestimmung des Gelpunkts von GERSPACHER und SCHUSTER [148] erfolgt für verschiedene Vulkanisate durch eine Bestimmung des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs [149].

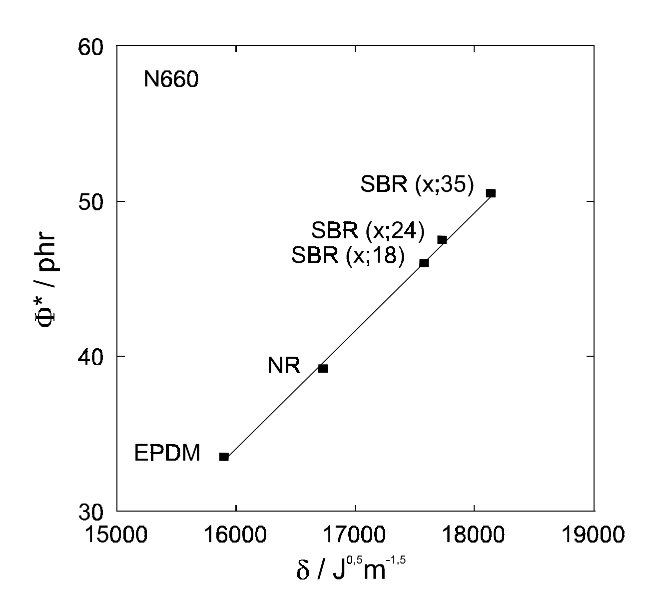


Abb. 62: Gelpunkt Φ* Ruß N660-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit des Kautschuk-δ-Parameters [148].

Neben den abgeschätzten δ-Parameterwerten existieren Werte der spezifischen Wechselwirkung von Ruß und Kieselsäure, die WANG, WOLFF und DONNET [150] oder TAN [151] durch inversgaschromatographische Adsorptionsexperimente bestimmt haben. Es wurden hierzu Acetonitril und Benzol als Modellverbindungen eines polaren (NBR) und eines unpolaren (SBR) Kautschuks ausgewählt. Im Acetonitril-Kieselsäure-System wird eine wesentlich größere spezifische Wechselwirkung, die auf die Bildung von H-Brückenbindung zurückzuführen ist, als im Benzol-Kieselsäure-System beobachtet. Weiterhin zeigen Lösungsmittel, die Heteratome mit freien Elektronenpaaren besitzen und H-Brückenbindungen mit der Kieselsäure eingehen können (Diethylether, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Aceton und Acetonitril), eine hohe spezifische Wechselwirkung. Lösungsmittel, die keine H-Brückenbindung eingehen können (Tetrachlormethan, Trichlormethan, Benzol), weisen hingegen mit Ruß und Kieselsäure eine vergleichbar geringe spezifische Wechselwirkung auf. Es zeigt sich, daß die Adsorptionsstärke in Klassen gleicher Wechselwirkungen mit dem Löslichkeitsparameter charakterisiert werden kann. Sollen

hingegen Substanzen verglichen werden, von denen einige nur bei einer Akzeptor-Donor-Paarung spezifische, starke Wechselwirkungen zeigen, so ist zu dieser Charakterisierung der eindimensionale Löslichkeitsparameter nicht geeignet.

In einer weiteren Untersuchung kommen WANG, WOLFF und DONNET [152] unter Benutzung thermodynamischer Adsorptionsparameter von Kautschukmodellverbindungen zu dem Ergebnis, daß Kautschuke bezüglich ihrer Wechselwirkung mit Kieselsäure entsprechend folgender Reihenfolge klassifiziert werden können (Gl. 17). Die Ordnung dieser Reihe entspricht der Größe der Löslichkeitsparameterwerte der Polymere.

$$NBR > SBR > NR \geq BR > IIR \qquad \text{(Gl. 17)}$$

3.5.2 Untersuchung und Diskussion der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung

Es liegen viele Arbeiten in der Literatur vor, in denen die Füllstoffverstärkung in Abhängigkeit der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung mittels einer Variation der Füllstoffklasse (Ruß, Kieselsäure) oder innerhalb der Klassen durch eine Variation der Füllstoffeigenschaften (spezifische Oberfläche, geometrische oder chemische Struktur, etc.) untersucht wird [153 - 156]. Ein Nachteil dieser Arbeiten besteht darin, daß eine unabhängige Variation der Eigenschaften häufig nicht möglich ist und oftmals keine detaillierten Angaben zur Füllstoffdisperion vorliegen. Zur Untersuchung der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung kann bei gleichem Füllstoff auch eine Variation des Matrixkautschuks vorgenommen werden. Bei den wenigen zu diesem Thema zur Verfügung stehenden Arbeiten [157 - 159] liegen ebenfalls keine Angaben zur Füllstoffdispersion vor und die Polymere sind oft nur schlecht charakterisiert.

Im folgenden soll geprüft werden, ob die physikalischen Eigenschaften gefüllter Elastomere mit der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung korreliert werden kann. Hierzu werden die klassischen Füllstoffe Ruß und Kieselsäure verwendet, da ihre Vulkanisate eine Überwachung der Füllstoffdispersion erlauben, ferner werden BR- und NBR-Mikrogele eingesetzt, deren Löslichkeitsparameter im Gegensatz zu den klassischen Füllstoffen recht genau abgeschätzt werden können. Der Wert des dynamischen Speichermoduls (geringe Verformung) G'_0 wird hierbei als Maß der Füllstoffverstärkung von equidispersen Vulkanisaten (Dispersion Kap. 3.4) verwendet. Die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung soll mit dem Löslichkeitsparameter charakterisiert werden, der in Relation zum G'_0-Wert gesetzt wird. Bei den Kieselsäuresystemen wird hierzu nur die Verstärkung von NBR-Kautschuken untersucht (Variation des Acrylnitrilgehalts), da der eindimensionale Löslichkeitsparameter nicht geeignet für einen Vergleich verschiedenartiger Wechselwirkungen ist (z. B. NBR u. SBR).

3.5.2.1 BR-Mikrogel-Kautschuk-Wechselwirkung

Gut geeignet zur Untersuchung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung sind polymere Füllstoffe. Da die chemische Struktur der Mikrogele bekannt ist, kann ihr Löslichkeitsparameter im Gegensatz zu den klassischen Füllstoffen Ruß und Kieselsäure berechnet werden. Umgekehrt können auch Mikrogele mit einem an den Matrixkautschuk ange-

paßten, definiert eingestellten Löslichkeitsparameter hergestellt werden. Eine Berechnung des δ-Parameters mit Gleichung 16 und den mikrostrukturellen Daten des zur Herstellung von BR-Mikrogel verwendeten BR-Latex ergibt einen Wert von $\delta = 17041\ J^{0,5}m^{-1,5}$. Die Herstellung von BR-Mikrogel erfolgt durch eine radikalische Vernetzung von BR-Latex. Hierbei werden Doppelbindungen in aliphatische Netzknoten umgewandelt (Kap. 3.7.1), für deren inkrementelle Berechnung des Löslichkeitsparameters allerdings keine Daten vorliegen. Da aliphatische Gruppen jedoch immer einen geringeren Löslichkeitsparameter als olefinische Gruppen aufweisen, ergibt eine Abschätzung, daß der Löslichkeitsparameter des BR-Mikrogels etwas unterhalb des berechneten Werts liegen muß.

Für die Untersuchung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung werden Polydienkautschuke der Klassen NR, BR, SBR und NBR verwendet, die in etwa die gleiche Viskosität besitzen. Mit den verwendeten Polymeren kann ein breites Polaritätsspektrum durch eine Variation des Vinyl- und Comonomergehalts abgedeckt werden. Hierbei genutzt wird die Tatsache, daß sich der Löslichkeitsparameter der Kautschuke entsprechend additiv aus den inkrementellen Beiträgen ihrer Struktureineiten ergibt. Mit den zur Verfügung stehenden Kautschuken kann der Löslichkeitsparameter im Bereich von 16618 [BR(80;0)] bis 23027 $J^{0,5}m^{-1,5}$ [NBR(11;39)] variiert werden*. Ein Vergleich zeigt, daß der Löslichkeitsparameter des eingesetzten BR-Mikrogels am unteren Ende dieses Spektrums liegt.

Zur Untersuchung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung werden mit den genannten Kautschuken und BR-Mikrogel ($\Phi = 0,33$) gefüllte Vulkanisate hergestellt. Ihre physikalischen Vulkanisateigenschaften werden mit den dynamischen Plateauwerten G'_0, G''_0 und $\tan\delta_0$ (geringe Verformung, Torsion) sowie den Maximalwerten G''_{max} und $\tan\delta_{max}$ (größere Verformung, Scherung) quantifiziert. Anschließend werden die genannten Größen mit dem Löslichkeitsparameter und der Glasübergangstemperatur des Kautschuks sowie der Füllstoffdispersion korreliert. Da die Löslichkeitsparameter der Füllstoffe Ruß und Kieselsäure nicht genau bekannt sind, wird entgegen den Überlegungen in Kapitel 3.5.1.1 nicht die Löslichkeitsparameterdifferenz zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk, sondern der Löslichkeitsparameter des Kautschuks verwendet. Hierbei zeigt sich eine lineare Zunahme des dynamischen Speichermoduls BR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate mit dem δ-Parameter des Kautschuks (Abb. 63). Da in diesen Vergleich nicht die Eigenschaften der reinen Polymere eingehen sollen, wird eine Normierung der G'_0-Werte der gefüllten Vulkanisate mit den Werten ungefüllter Referenzvulkanisate vorgenommen (Abb. 64). Auch der normierte Speichermodul steigt linear mit dem Löslichkeitsparameter des Kautschuks an, da die Moduli der ungefüllten Vulkanisate im Vergleich zu den gefüllten Vulkanisaten klein (0,9 - 1,7 MPa) sind und sich nur "wenig" unterscheiden. Der beobachtete Anstieg des Speichermoduls wird somit nicht durch eine systematische Änderung der Kautschuksteifigkeit, beispielsweise durch differierende Material- oder Vulkanisationseigenschaften, hervorgerufen.

Eine Auftragung der G'_0-Werte gegen die Glasübergangstemperatur des Matrixkautschuks ergibt, daß der dynamische Speichermodul gefüllter Vulkanisate bei Gebrauchstemperatur (23 °C) nicht mit der Glasübergangstemperatur des Kautschuks korreliert

* Entsprechend der Nomenklatur xBR (V;X) wird bei den Copolymeren des Butadiens der Vinylgehalt V und der Comonomergehalt X im Namenskürzel in Gewichtsprozent angegeben.

werden kann (Abb. 65). Eine Bestimmung der Füllstoffdispersion ist an Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten nicht möglich. Jedoch zeigen Dispersionsmessungen an Ruß- und Kieselsäure-gefüllten Vulkanisaten, daß isodisperse Vulkanisate bei gleicher Mischprozedur erhalten werden (Kap. 3.5.2.3 u. 3.5.2.4), so daß der Speichermodul unabhängig von der Füllstoffdispersion ist.

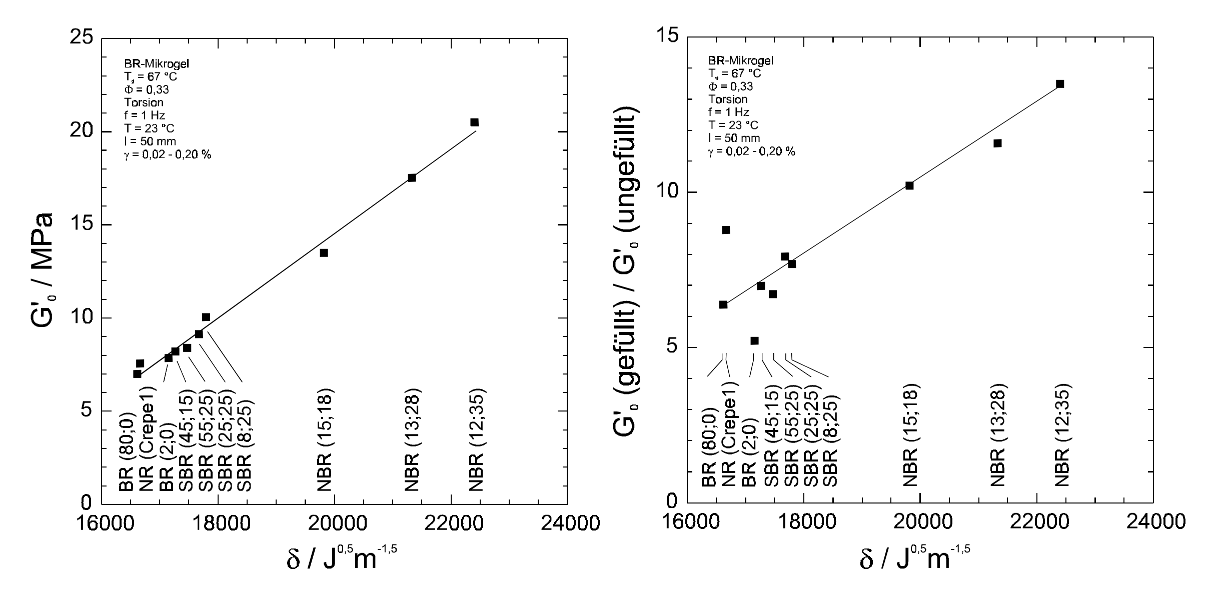


Abb. 63: Dynamischer Speichermodul (Torsion) von BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten in Abhängigkeit des δ-Parameters (BR: T_g = 67 °C; Φ = 0,33).

Abb. 64: Normierter dynamischer Speichermodul (Torsion) von BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten in Abhängigkeit des δ-Parameters (BR: T_g = 67 °C; Φ = 0,33).

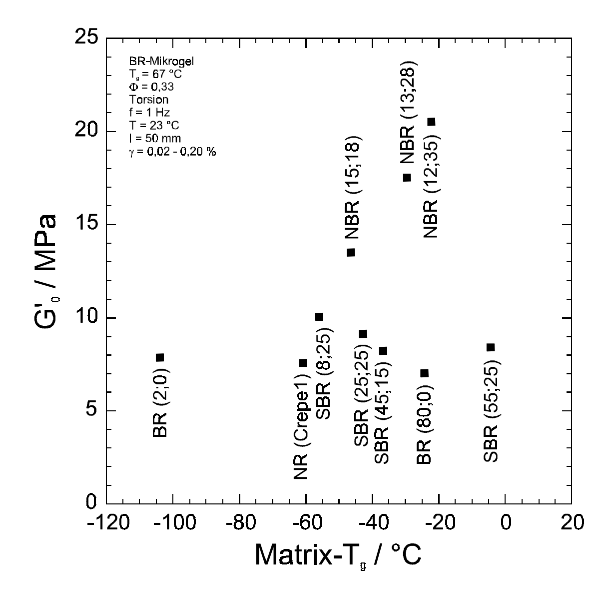


Abb. 65: Dynamischer Speichermodul (T = 23 °C, Torsion) von BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten in Abhängigkeit der Kautschuk-Glasübergangstemperatur (BR: T_g = 67 °C; Φ = 0,33).

Zusammenfassend ergibt sich hieraus, daß der beobachtete Anstieg des Speichermoduls durch eine Verschlechterung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung, die linear abhängig vom Löslichkeitsparameter des Matrixkautschuks ist, hervorgerufen wird. Eine optimale

Wechselwirkung liegt zwischen BR-Mikrogel und BR- sowie NR-Kautschuken vor. Da die Kautschuke etwa den gleichen Löslichkeitsparameter wie BR-Mikrogel besitzen, ist die Grenzflächenspannung dieser Systeme wegen der geringen Löslichkeitsparameter-differenz klein und die Kautschuke können das Mikrogel gut benetzen. Ein Anstieg der Kautschukpolarität hat eine Zunahme des Kautschuklöslichkeitsparameters zur Folge und führt wegen der hiermit verbundenen größeren Löslichkeitsparameterdifferenz zu einem Anstieg der Grenzflächenspannung. Auf Grund der nun schlechten Benetzung agglomerieren zuvor separierte Partikel und verstärken oberhalb des Gelpunkts das Füllstoff-netzwerk.

Bei einer Auftragung des Speichermoduls gegen den Kautschuklöslichkeitsparameter ergeben sich Geraden, deren Steigung mit dem Füllstoffvolumenbruch zunimmt (Abb. 66). Wird eine Auftragung der G'_0-Werte gegen den Füllstoffvolumenbruch vorgenommen (Abb. 67), so wird bei allen Kautschuken ein Anstieg des Speichermoduls entsprechend einer Potenzfunktion des Volumenbruchs beobachtet (Kap. 3.3.2 u. 3.7.2.1). Mit abnehmendem Löslichkeitsparameter des Kautschuks wird hierbei eine Verschiebung der Kurven zu größeren Werten des Füllstoffvolumenbruchs beobachtet. Dieses bedeutet, daß die Bildung des Füllstoffnetzwerks in Systemen, die eine gute Verträglichkeit zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk aufweisen (geringe Löslichkeitsparameter-differenz, geringe Grenzflächenspannung), bei einem größeren Füllstoffvolumenbruch erfolgt, als dieses bei unverträglichen Systemen der Fall ist.

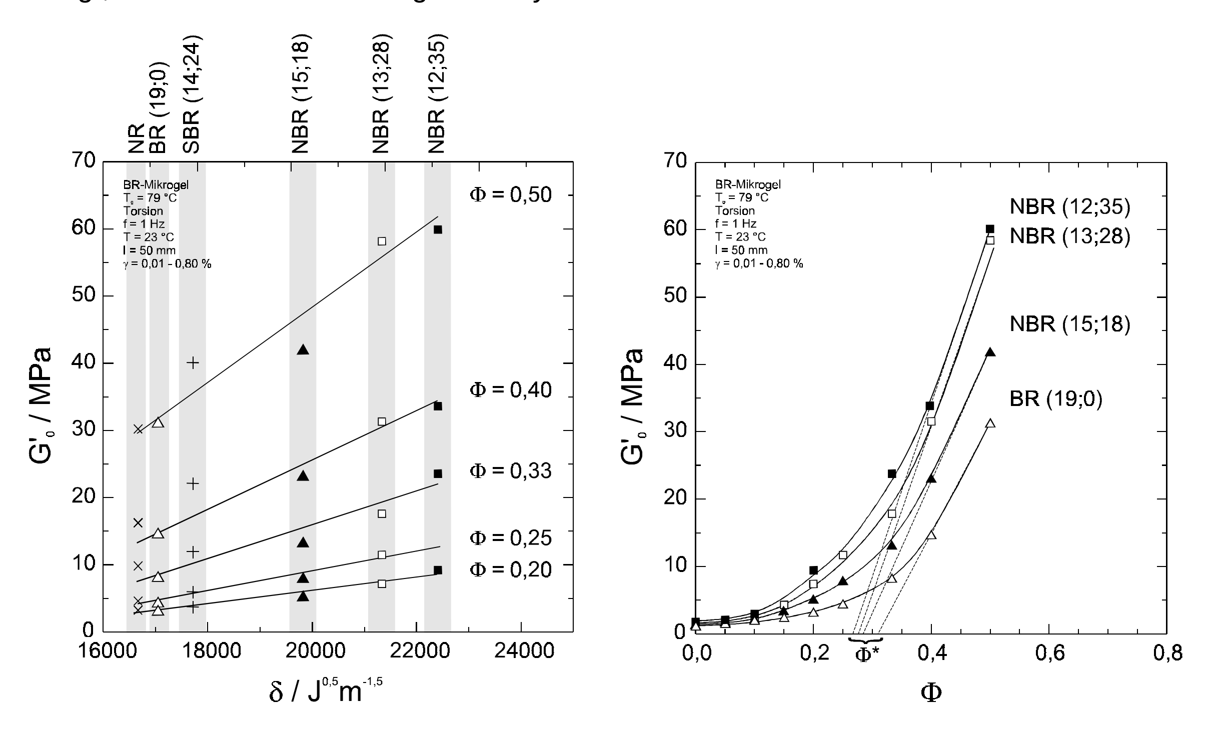


Abb. 66: Dynamischer Speichermodul (Torsion) von BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten in Abhängigkeit des Kautschuk δ-Parameters (BR: T_g = 79 °C).

Abb. 67: Dynamischer Speichermodul (Torsion) von BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs (BR: T_g = 79 °C).

Der Gelpunkt der Systeme kann graphisch als Schnittpunkt einer Geraden, die im Bereich hoher Volumenbrüche an die Kurven angelegt wird (Abb. 67), mit der x-Achse (oder genauer mit einer hierzu parallen Geraden, die den G'_0-Wert der ungefüllen Vulkanisate

aufweist) bestimmt werden. Es ergibt sich ein linearer Anstieg des Gelpunkts bei einer Abnahme des Kautschuklöslichkeitsparameters (Abb. 68).

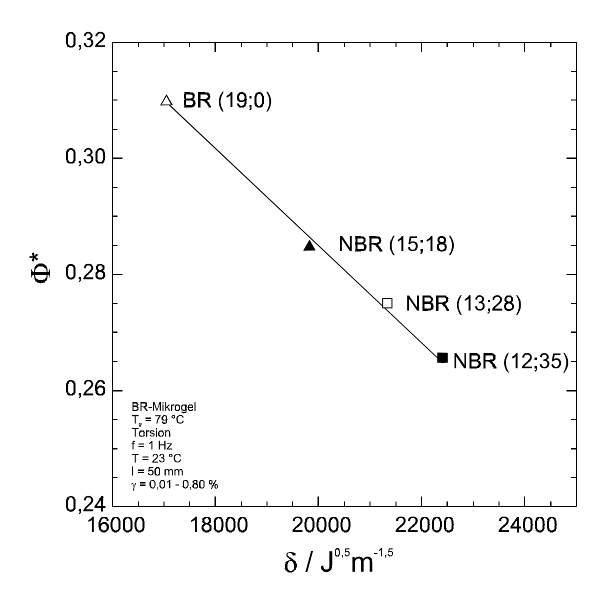
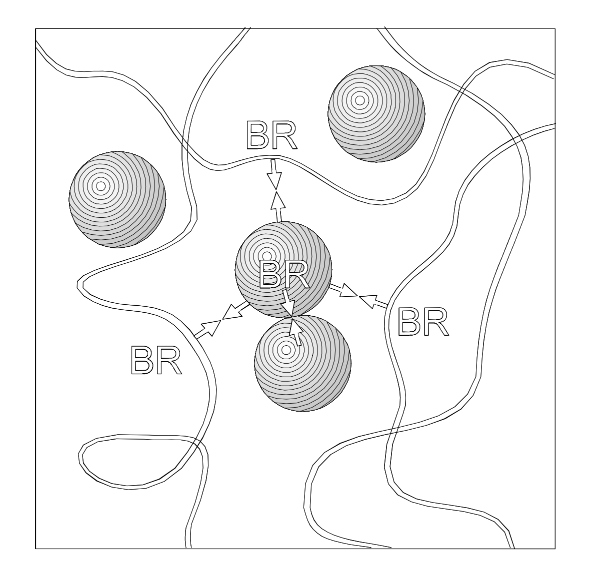
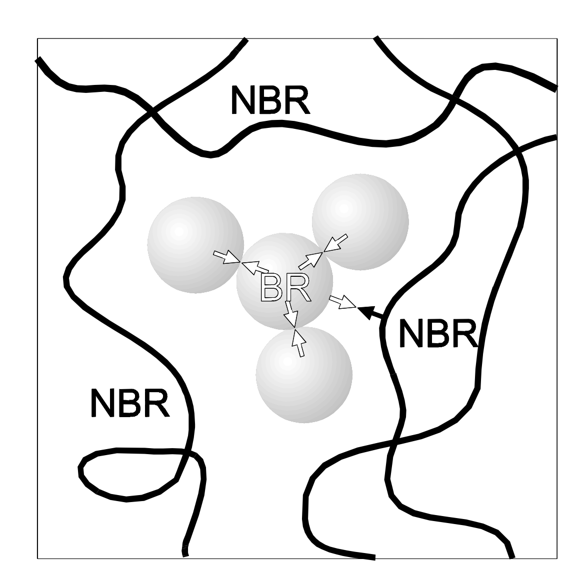


Abb. 68: Gelpunkt Φ* BR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit des Kautschuk-δ-Parameters (BR: T_g = 79 °C).



- geringe Interpartikelwechselwirkung
- geringe Partikel-Matrix-Wechselwirkung
- geringe Partikelagglomeration



- starke Interpartikelwechselwirkung
- geringe Partikel-Matrix-Wechselwirkung
- starke Partikelagglomeration

Abb. 69: Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung im BR-Mikrogel-Kautschuk-System.

In unverträglichen Systemen wird eine Agglomeration der Partikel durch die hohe Grenzflächenspannung (Differenz der Löslichkeitsparameter) erzwungen, so daß der Gelpunkt bereits bei einem niedrigen Füllstoffvolumenbruch beobachtet wird. In verträglichen Systemen wird eine niedrige Grenzflächenspannung beobachtet, die eine Dispersion separierter Partikel (Abb. 69) fördert. In solchen Systemen weist die Interpartikelwechselwirkung dieselbe Stärke wie die Partikel-Matrix-Wechselwirkung auf.

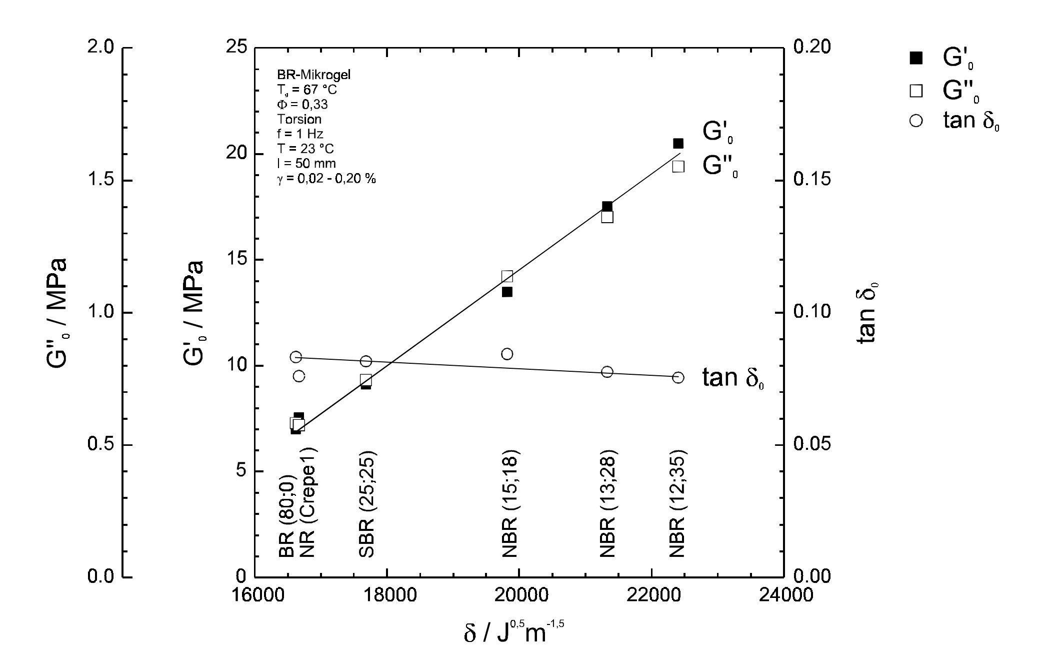


Abb. 70: Dynamische Eigenschaften (Torsion) von BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten in Abhängigkeit des Kautschuk-δ-Parameters (T_g = 67 °C, Φ = 0,33).

Neben dem dynamischen Speichermodul zeigen bei geringer Deformation auch der Verlustmodul und der Verlustfaktor eine lineare Abhängigkeit vom Löslichkeitsparameter des Kautschuks (Abb. 70).

Bei größerer Deformation (Scherversuch) kehrt sich der Einfluß der Partikel-Matrix-Wechselwirkung auf die physikalischen Eigenschaften der BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisate um. Vulkanisate, die bei geringer Deformation die beschriebene lineare Zunahme des G'_0-Wertes ($\equiv G'_{max}$) mit dem Löslichkeitsparameter des Kautschuks zeigen, weisen bei einer Deformation von 200 % eine lineare Abnahme des G'_∞-Werts bei einem Anstieg des Löslichkeitsparameters auf (Abb. 71 u. 75). Übereinstimmend hiermit steigt im Zugversuch die Spannung bei einer geringen Deformation an, wenn der Löslichkeitsparameter des Kautschuks zunimmt. Oberhalb einer Dehnung von 100 % wird allerdings eine Inversion der Zugeigenschaften beobachtet und die Spannung sinkt bei einem Anstieg des Kautschuklöslichkeitsparameters (Abb. 77). Dieser Effekt beruht darauf, daß bei einer Deformation das Füllstoffnetzwerk zerstört wird und die separiert vorliegenden Partikel nur noch hydrodynamisch verstärkend sind. Hierdurch gewinnen physikalische Bindungen zwischen Füllstoff und Kautschuk für die Verstärkung an Bedeutung. Bei einer schlechten Verträglichkeit können nur schwache Bindungen zwischen beiden Komponenten gebildet werden, so daß der Kautschuk durch den Füllstoff nur wenig adsorptiv immobilisiert wird, und Polymerketten wegen der hohen Grenzflächenspannung leicht an der Füllstoffoberfläche abgleiten können. Somit führt ein hoher Löslichkeitsparameter des Kautschuks wegen der hiermit verbundenen großen Grenzflächenspannung zu einem geringen G'_∞-Wert. Je kleiner die Löslichkeitsparameterdifferenz ist (kleiner Kautschuklöslichkeitsparameter), desto größer ist der G'_∞-Wert.

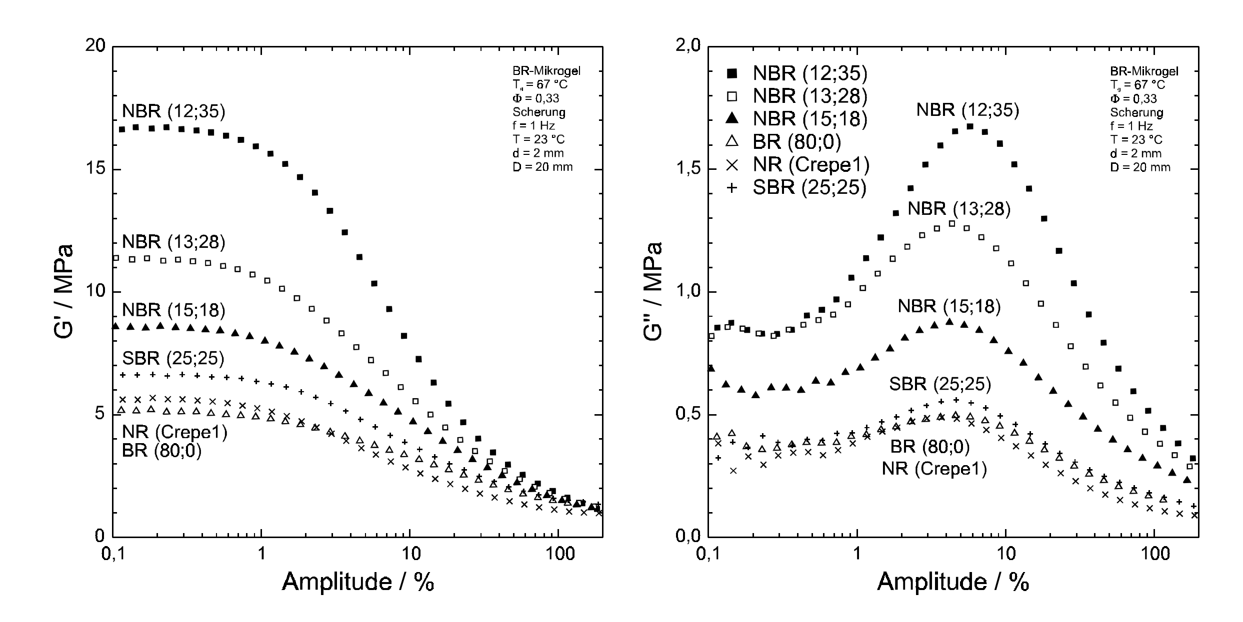


Abb. 71: Dynamischer Speichermodul (Scherung) BR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Kautschuks (T_g = 67 °C, Φ = 0,33).

Abb. 72: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) BR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Kautschuks (T_g = 67 °C, Φ = 0,33).

Da beide Plateaubereiche des Speichermoduls (G'_0 und G'_∞) im Deformationsbereich des Scherversuchs liegen, ist eine Bestimmung der Speichermoduldifferenz $\Delta G' = G'_0 - G'_\infty$, die dem deformationsabhängigen Beitrag des Füllstoffnetzwerks am Speichermodul entspricht, möglich (Abb. 71 u. 75). Es zeigt sich, daß die G'_∞-Werte klein gegenüber den G'_0-Werten sind, so daß zwischen den $\Delta G'$- und G'_0-Werten kein großer Unterschied besteht. Es können somit die G'_0-Werte direkt zur Beurteilung des Füllstoffnetzwerks verwendet werden.

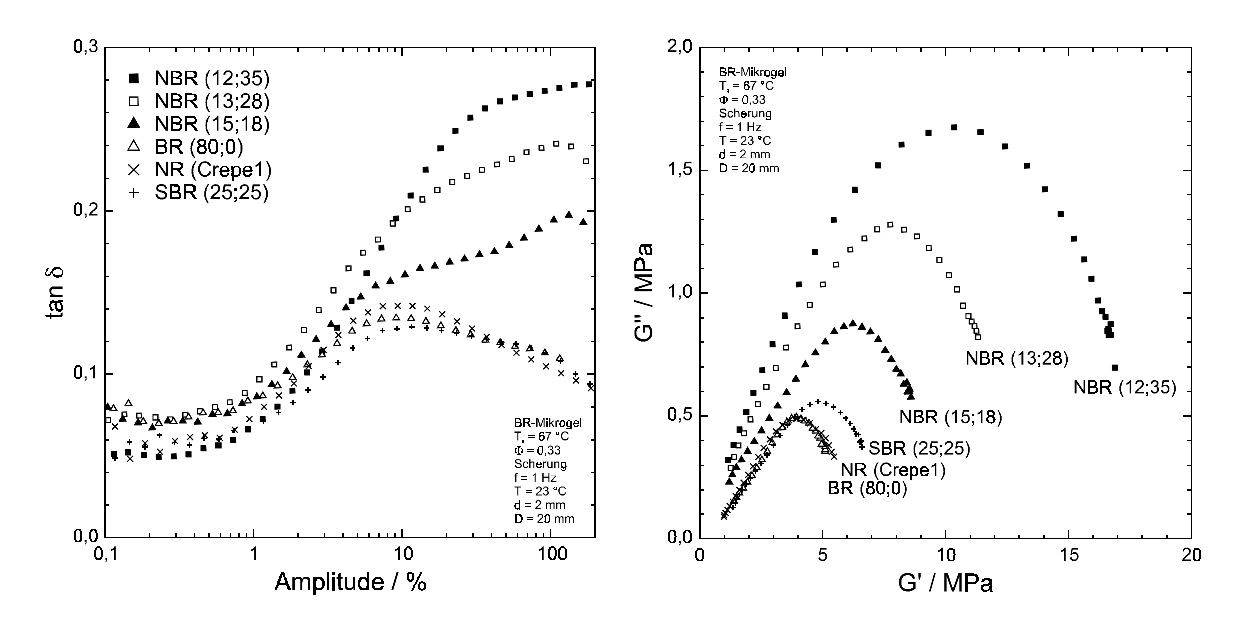


Abb. 73: Verlustfaktor (Scherung) BR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate in Abhänigkeit der Deformation, Variation des Kautschuks (T_g = 67 °C, Φ = 0,33).

Abb. 74: Ergebnisse des dynamischen Scherversuchs in der COLE-COLE-Darstellung.

Das Maximum des Verlustmoduls wird unabhängig vom verwendeten Kautschuk bei einer Deformation von ungefähr 4 - 5 % beobachtet (Abb. 72). Dieser Wert stimmt mit dem Wert von Kieselsäure- und PS-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten überein und ist größer als der Wert Ruß-gefüllter Vulkanisate (Kap. 3.3.2).

Das Maximum des Verlustmoduls G''_{max} ergibt sich durch die Energiedissipation bei der Zerstörung des Füllstoffnetzwerks. Der Wert des Verlustmodulmaximums ist somit abhängig vom Agglomerationszustand des Füllstoffs. Da BR-Mikrogel-gefüllte Vulkanisate mit einem großen Löslichkeitsparameter des Kautschuks wegen ihrer Unverträglichkeit die stärkste Füllstoffagglomeration aufweisen, zeigen diese Vulkanisate bei der deformationsinduzierten Zerstörung der Partikel-Partikel-Kontakte die höchsten G''_{max}-Werte (Abb. 72, 74 u. 75).

Das Maximum des Verlustfaktors ist nur schlecht aufgelöst (Abb. 73). Die Abhängigkeit des Verlustfaktors vom Löslichkeitsparameter des Kautschuks läßt sich jedoch auch der COLE-COLE-Darstellung entnehmen, da der Verlustfaktor der Steigung der Modulkurven entspricht. Letztere steigen links des Maximums (bei großer Deformation) mit dem Löslichkeitsparameter an (Abb. 74). Vermutlich ist das in diesem Deformationsbereich vermutete Abgleiten der Polymerketten ebenso wie der Bruch von Partikel-Partikel-Kontakten mit einer Energiedissipation verbunden.

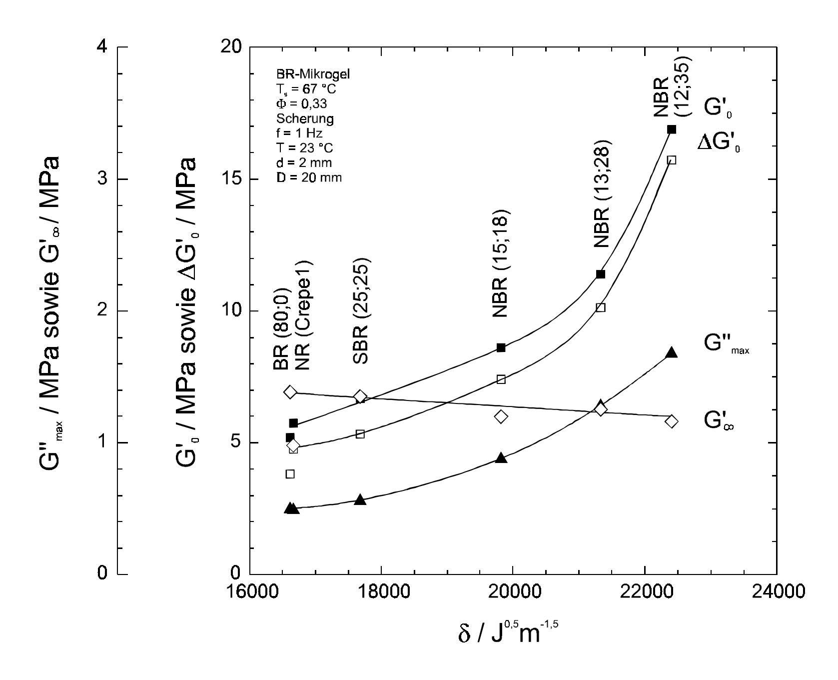


Abb. 75: Dynamische Eigenschaften (Scherung) BR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit des Kautschuk-δ-Parameters (T_g = 67 °C, Φ = 0,33).

Der bei geringer Deformation bestimmte YOUNG-Modul des Zugversuchs ist proportional den G'_0-Werten der Torsionsmessung. Werden mittels des Zugversuchs Modulwerte bei größerer Deformation bestimmt, so geht diese Proportionalität wegen der nicht-linear visko-elastischen Eigenschaften gefüllter Vulkanisate (PAYNE-Effekt) verloren (Abb. 76). Oberhalb einer Dehnung von 100 % wird bei einer Kautschukvariation eine Inversion der Spannungswerte beobachtet (Abb. 77). Bei hoher Dehnung weisen die Vulkanisate mit der besseren Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung die größeren Spannungswerte auf, da eine

gute Wechselwirkung das Abgleiten der Polymerketten von der Füllstoffoberfläche vermindert. Bei einem Füllstoffvolumenbruch von Φ = 0,33 kann bei allen verwendeten Kautschuken eine Steigerung der Spannungs-, Bruchspannungs- und Bruchdehnungswerte erzielt werden. Bei einem Füllstoffvolumenbruch von Φ = 0,20 - 0,33 wird ein Maximum der Bruchspannung und Bruchdehnung beobachtet.

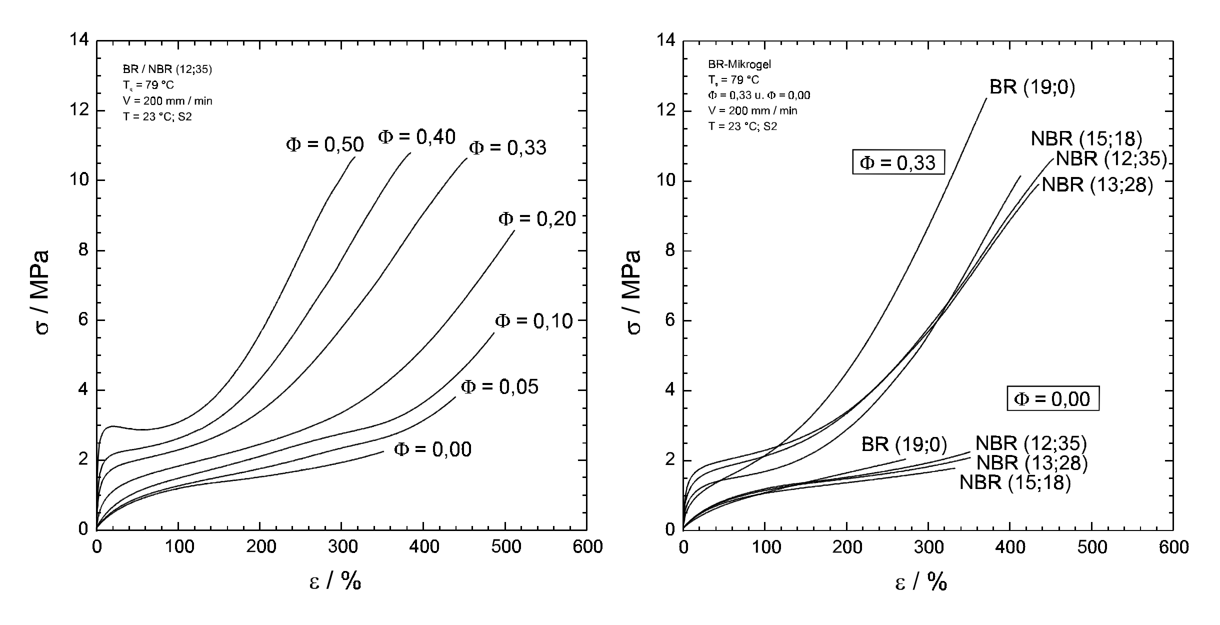


Abb. 76: Zugversuch, Volumenbruchvariation BR-Mikrogel-gefüllter NBR-Vulkanisate [BR: T_g = 79 °C, NBR (12;35)].

Abb. 77: Zugversuch, Kautschukvariation BR-Mikrogel-gefüllter und ungefüllter Vulkanisate (BR: T_g = 79 °C, Φ = 0,33 und Φ = 0,00).

3.5.2.2 NBR-Mikrogel-Kautschuk-Wechselwirkung

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß eine große Löslichkeitsparameterdifferenz zwischen dem Füllstoff und der Kautschukmatrix wegen der hiermit verbundenen großen Grenzflächenspannung zu einer Agglomeration des Füllstoffs führt. Dadurch wird die Bildung des verstärkenden Füllstoffnetzwerks gefördert, so daß die G'_0-Werte ansteigen. Das BR-Mikrogel weist einen Löslichkeitsparameter auf, der am unteren Rand des untersuchten Löslichkeitsparameterspektrums der verwendeten Kautschuke liegt. Die Partikel-Partikel- und die Partikel-Matrix-Wechselwirkung ist somit weitgehend durch schwache Dispersionskräfte geprägt. Zur Untersuchung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung wird eine Variation der Löslichkeitsparameterdifferenz zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk mittels einer Kautschukvariation vorgenommen. Hierzu wird ein NBR-Mikrogel verwendet, das einen Acrylnitrilgehalt (ACN: 34 Gew. %) aufweist, der nahezu dem höchstacrylnitrilhaltigen Kautschuk [NBR (12;35)] entspricht. Dieses NBR-Mikrogel weist somit einen Löslichkeitsparameter auf*, der am oberen Rand des untersuchten

* Eine Berechnung des δ-Parameters mit den mikrostrukturellen Daten des NBR-Latex ergibt einen Wert von $\delta = 22260\ J^{0,5}m^{-1,5}$. Bei der radikalischen Vernetzung des Latex werden jedoch Doppelbindungen des Polymers zu aliphatischen Netzknoten umgewandelt, so daß der δ-Parameter des NBR-Mikrogels etwas niedriger als der berechnete Wert des NBR-Latex ist. Eine Abschätzung ergibt jedoch, daß der δ-Parameter durch die Vernetzung nur wenig sinkt.

Löslichkeitsparameterspektrums der verwendeten Kautschuke liegt. Im Unterschied zu den BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten beruht die Partikel-Partikel- und Partikel-Matrix-Wechselwirkung in NBR-Mikrogel-gefüllten NBR-Vulkanisaten auch auf der Anziehung zwischen polaren Struktureinheiten. Es ergibt sich somit die Frage, ob die starken polaren Bindungskräfte im letztgenannten System zu einer veränderten Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Löslichkeitsparameterdifferenz führen.

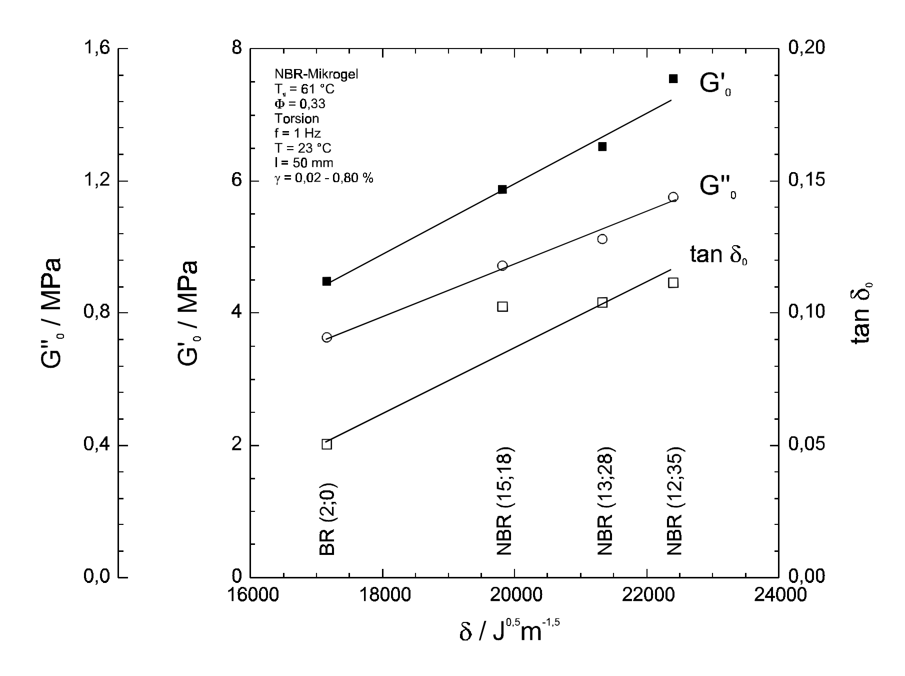
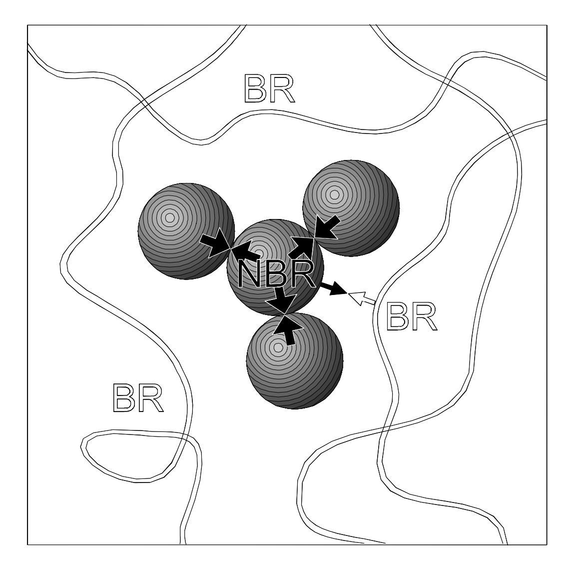
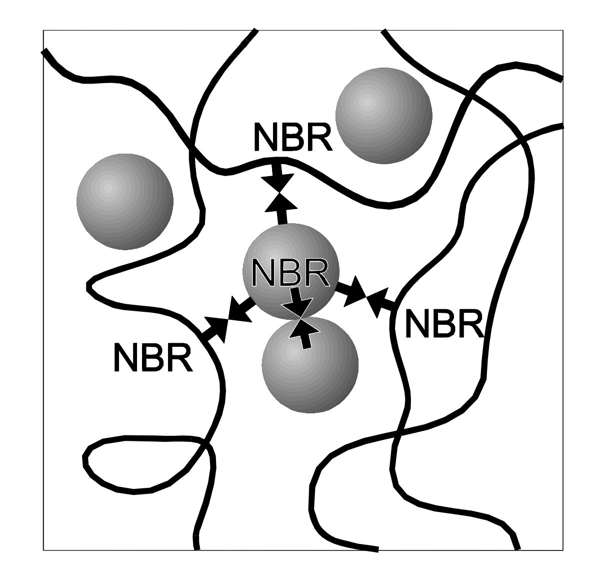


Abb. 78: Dynamische Eigenschaften (Torsion) von NBR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten in Abhängigkeit des Kautschuk-δ-Parameters (T_g = 61 °C, Φ = 0,33).

Die NBR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisate zeigen bei einer geringen Deformation (Torsion) einen linearen Anstieg des dynamischen Speichermoduls mit dem Kautschuklöslichkeitsparameter (Abb. 78). Bei dem Anstieg des Kautschuklöslichkeitsparameters nimmt im untersuchten NBR-Mikrogel-Kautschuksystem die Differenz der Löslichkeitsparameter und die Grenzflächenspannung ab, so daß in diesem System nicht die Agglomeration der Partikel verantwortlich für den beobachteten Anstieg des Speichermoduls sein kann. Vielmehr muß die starke polare Wechselwirkung zwischen den Acrylnitrilgruppen des Mikrogels und des Kautschuks die Hauptursache für diesen Effekt sein. Diese starke Wechselwirkung führt zu einer adsorptiven Immobilisierung einer Kautschukschicht, so daß der verstärkend wirksame effektive Füllstoffvolumenbruch ansteigt (Kap. 3.6.2.4). Dieser Effekt überlagert die, hinsichtlich des Kautschuklöslichkeitsparameters gegenläufige, Verstärkung, die vom Füllstoffnetzwerk hervorgerufen wird. Eine Trennung beider Effekte ist nicht möglich. Die unterschiedlich ausgeprägten Wechselwirkungskräfte werden in Abbildung 79 durch die verschieden starken Pfeile symbolisiert.





- starke Interpartikelwechselwirkung
- geringe Partikel-Matrix-Wechselwirkung
- starke Partikelagglomeration

- starke Interpartikelwechselwirkung
- starke Partikel-Matrix-Wechselwirkung
- geringe Partikelagglomeration

Abb. 79: Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung im NBR-Mikrogel-Kautschuk-System.

Die Wirkung einer starken Partikel-Matrix-Wechselwirkung läßt sich durch eine Bestimmung der G'_∞-Werte mittels des Scherversuchs belegen (Abb. 80 u 84). Die G'_∞-Werte sind ein Maß der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung, da sie wegen der großen Deformation unabhängig vom Einfluß des Füllstoffnetzwerks sind. Die physikalischen Eigenschaften der BR- und NBR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisate können nicht direkt verglichen werden, da das BR-Mikrogel eine höhere Glasübergangstemperatur und einen geringeren Durchmesser aufweist und somit beim BR-Mikrogel die "höhere Verstärkung" erwartet wird (Kap. 3.7.2.1 u. 3.7.2.2). Statt der absoluten G'_∞-Werte kann jedoch der Trend diskutiert werden. In den betrachteten BR- und NBR-Mikrogel-Systemen resultiert der größere G'_∞-Wert, wenn die geringere Löslichkeitsparameterdifferenz und somit die geringere Grenzflächenspannung zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk vorliegt. Wegen der starken, polaren Bindungen wird allerdings im NBR-Mikrogelsystem eine größere Spreitung der G'_∞-Werte beobachtet (Tab. 6).

Tab. 6: G'_∞-Plateaumodul gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit der Mikrogel-Kautschuk-Kombination (Scherung, Φ = 0,33).

Mikrogel		Kautschuk	
		BR (19;0) G'_∞ / MPa	NBR (12;35) G'_∞ / MPa
BR	T_g = 67 °C, d = 100 nm	1,4	1,2
NBR	T_g = 61 °C, d = 121 nm	0,8	1,6

Ein Vergleich der BR- und NBR-Mikrogel-Systeme zeigt, daß die G'_0- und G''_{max}-Werte der NBR-Mikrogel-gefüllten NBR (12;35)-Vulkanisate (Abb. 80 u. 84) wesentlich kleiner als die Werte der entsprechenden BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisate (Abb. 71 u. 75) sind (Tab. 7). Diese geringen Modulwerte sind ein Beleg für ein auf Grund der niedrigen Grenzflächenspannung schwach ausgeprägtes Füllstoffnetzwerk, auf dessen Zerstörung der sigmoidale Abfall des Speichermoduls ("PAYNE-Effekt") und das Maximum des Verlustmoduls zurückzuführen ist. Bei diesem Vulkanisat leistet somit die physikalische Füllstoff-Matrix-Bindung mittels einer adsorptiven Immobilisierung des Kautschuks einen wesentlichen Beitrag zur Verstärkung.

Tab. 7: G'_0- und G''_{max}-Werte gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit der Mikrogel-Kautschuk-Kombination (Scherung, Φ = 0,33).

Mikrogel	Kautschuk		Kautschuk	
	BR (19;0) G'_0 / MPa	NBR (12;35) G'_0 / MPa	BR (19;0) G''_{max} / MPa	NBR (12;35) G''_{max} / MPa
BR	5,2	16,9	0,5	1,7
NBR	3,3	6,3	0,3	0,7

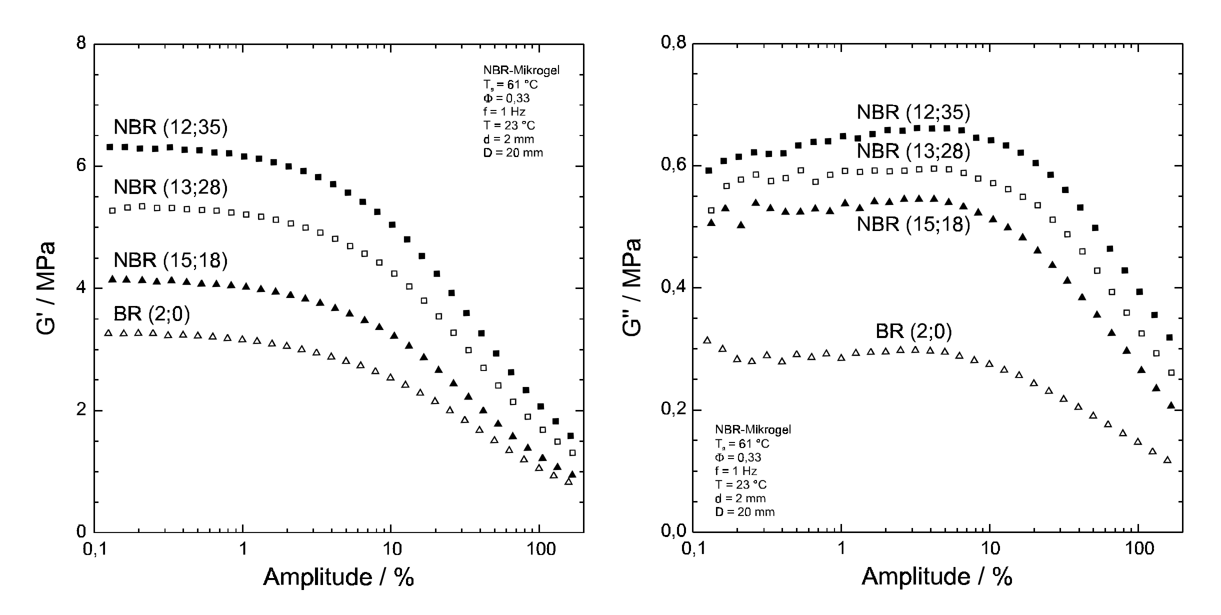


Abb. 80: Dynamischer Speichermodul (Scherung) NBR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Kautschuks (T_g = 61 °C, Φ = 0,33).

Abb. 81: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) NBR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation des Kautschuks (T_g = 61 °C, Φ = 0,33).

Das schwach ausgeprägte Füllstoffnetzwerk des NBR-Mikrogel-gefüllten NBR (12;35)-Vulkanisats führt auch zu einem nur schwach ausgeprägten Verlustfaktormaximum sowie einer geringen Steigung der Modulkurven in der COLE-COLE-Darstellung im Ursprung (Abb. 82 u. 83).

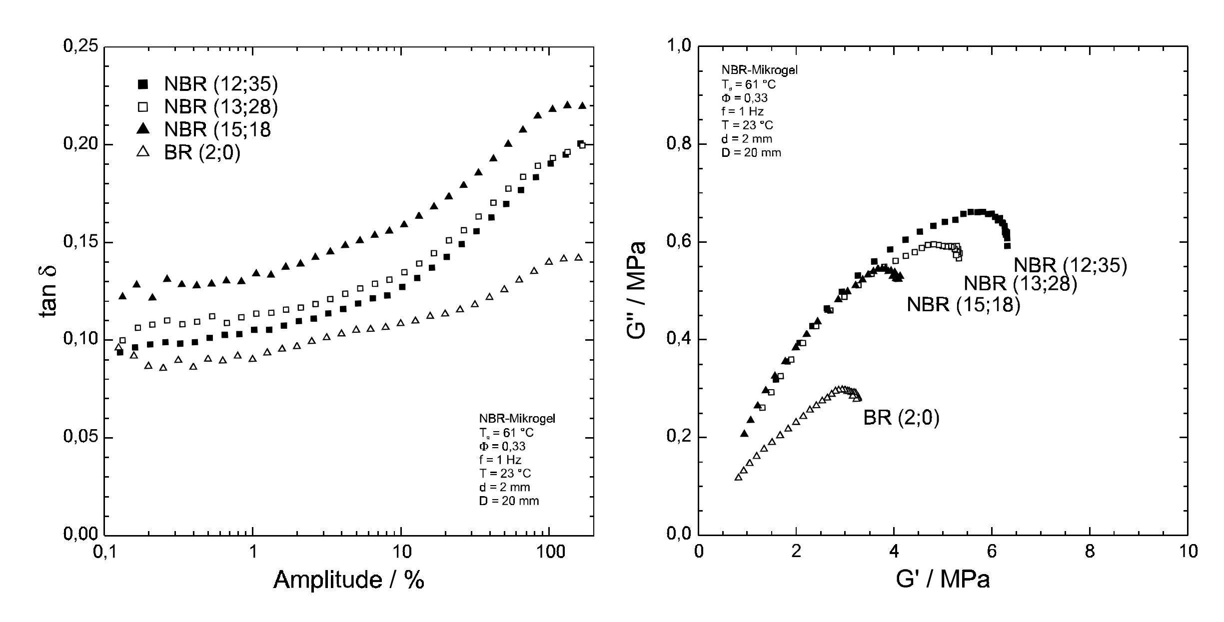


Abb. 82: Verlustfaktor (Scherung) NBR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Kautschukvariation (Mikrogel: T_g = 61 °C, Φ = 0,33).

Abb. 83: Ergebnisse des dynamischen Scherversuchs in der COLE-COLE-Darstellung.

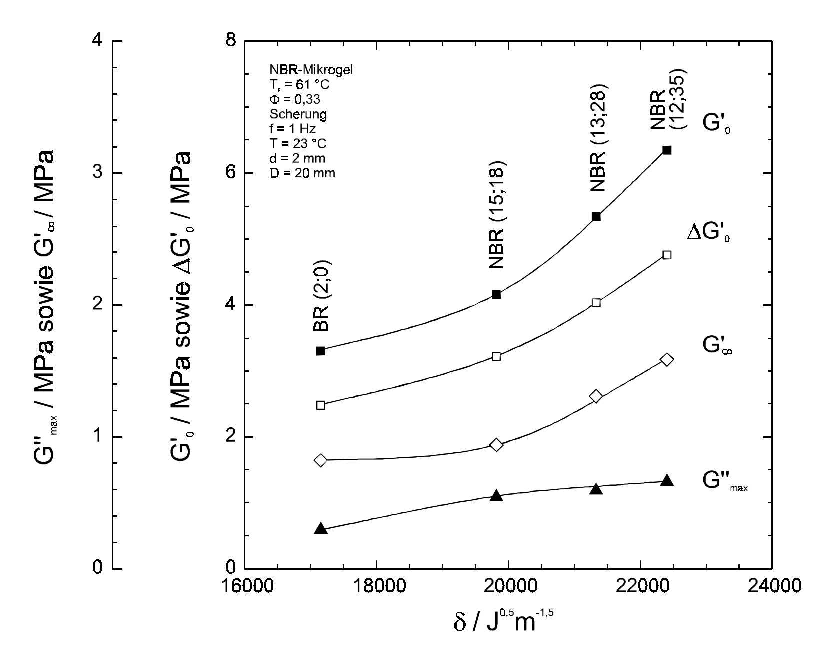


Abb. 84: Dynamische Eigenschaften (Scherung) von NBR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten in Abhängigkeit des δ-Parameters (Mikrogel: T_g = 61 °C, Φ = 0,33).

Bei einem Füllstoffvolumenbruch von Φ = 0,33 kann bei allen NBR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten die Spannung und Bruchspannung gegenüber den ungefüllten Vulkanisaten deutlich gesteigert werden (Abb. 85). Die Bruchdehnung läßt sich bei diesem Füllstoffvolumenbruch nicht nennenswert verbessern. Da starke physikalische Bindungen die physikalischen Eigenschaften von NBR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten bei kleiner und großer Deformation dominieren, erhält man bei einer Variation des Kautschuklöslichkeitsparameters Zug-Dehnungskurven, die sich fast im gesamten Deformationsbereich nicht schneiden. Im Unterschied hierzu zeigen alle Zug-Dehnungskurven BR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate bei einer Dehnung von 100 % einen Schnittpunkt und kehren vollständig ihre

Reihenfolge um (Abb. 77). Bei diesen Vulkanisaten erfolgt die Verstärkung bei geringer Deformation durch das Füllstoffnetzwerk und bei großer Deformation durch die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung.

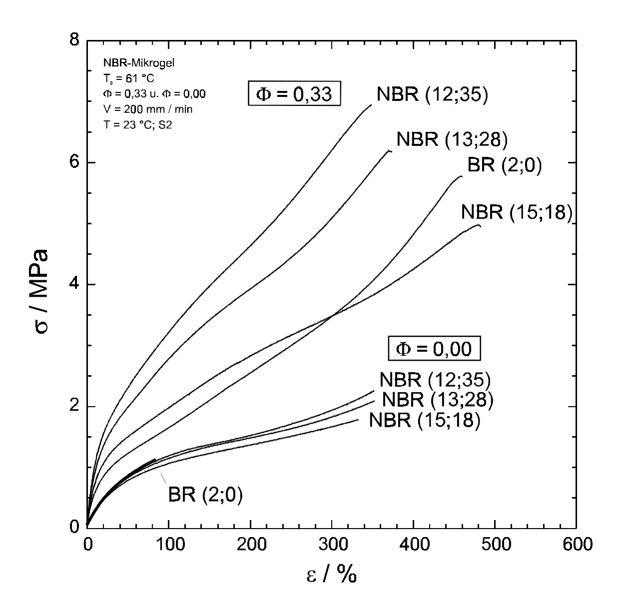


Abb. 85: Zugversuch, Kautschukvariation NBR-Mikrogel-gefüllter und ungefüllter Vulkanisate (Mikrogel: T_g = 61 °C, Φ = 0,33 und Φ = 0,00).

3.5.2.3 Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung

Zur Untersuchung der Ruß-Kautschuk-Wechselwirkung wird ein zweifach extrahierter (Methanol/Wasser, Toluol) und anschließend jeweils gewichtskonstant getrockneter (40 °C, Vakuum) Ruß N115 verwendet. Durch 40-minütiges Mischen des Rußes mit dem Kautschuk auf der Walze und anschließender Einarbeitung der Vulkanisationschemikalien auf der kalten Walze (10 min) werden equidisperse Vulkanisate (D ≥ 95 %) erhalten. Somit sind die dynamischen Eigenschaften der untersuchten Vulkanisate unabhängig von der Rußdispersion und können auf die Partikel-Matrix-Wechselwirkung der verschiedenen Kautschuke zurückgeführt werden.

Die dynamischen Moduli und der Verlustfaktor Ruß-gefüllter Vulkanisate zeigen einen leichten Anstieg mit dem δ-Parameter (Abb. 86). Diese Zunahme resultiert aus dem Anstieg der spezifischen Wechselwirkung mit dem δ-Parameter, den WANG, WOLFF und DONNET [150] für Ruß im gleichen δ-Parameterbereich durch die Bestimmung von Adsorptionsenergien niedermolekularer Proben ermittelt haben.

In Ruß-gefüllten Vulkanisaten ist ebenso wie in NBR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten die Bildung starker polarer Füllstoff-Matrix-Bindungen und die Bildung des Füllstoffnetzwerks (Gelpunkt, Abb. 62) bezüglich des Kautschuk-δ-Parameters gegenläufig. Da der Speichermodul mit dem Kautschuk-δ-Parameter ansteigt, wird die Verstärkung in beiden Systemen durch die adsorptive Matriximmobilisierung, die zu einem Anstieg des effektiven Füllstoffvolumenbruchs führt (Kap. 3.6.2.4), dominiert. Die Streuung der G''_0-Werte ergibt sich apparativ, da diese Werte um den Faktor 10 kleiner als die korrespondierenden G'_0-Werte sind.

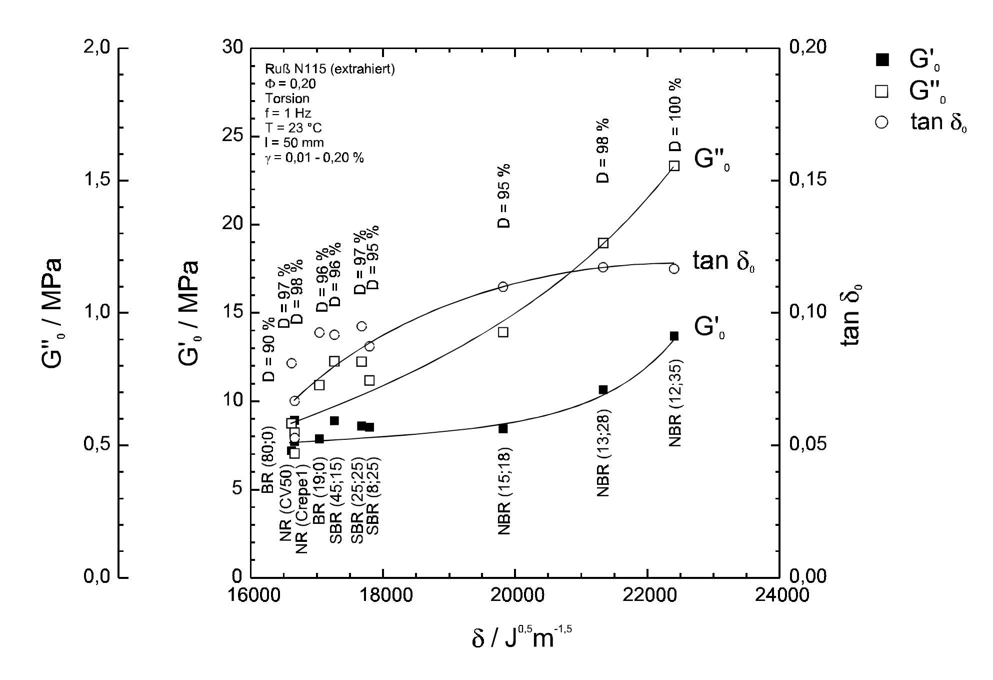


Abb. 86: Dynamische Eigenschaften (Torsion) von Ruß N115-gefüllten Vulkanisaten in Abhängigkeit des Kautschuk-δ-Parameters (extrahierter Ruß).

Der mittels Zugveruch bestimmte YOUNG-Modul (ε < 3 %) zeigt die gleiche Abhängigkeit vom δ-Parameter wie der dynamische Modul G'_0. Auch bei größerer Deformation ergibt sich im Ruß-Kautschuk-System nur eine geringe Abhängigkeit der Spannung σ vom verwendeten Kautschuk, die Reihenfolge der Zug-Dehnungskurven ist dort bezüglich der Kautschuke unsystematisch (Abb. 87).

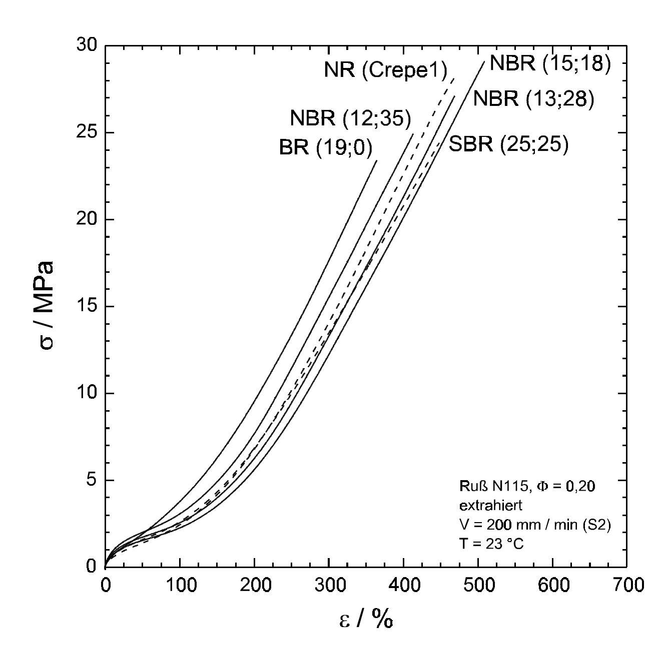


Abb. 87: Zugversuch, Kautschukvariation Ruß N115-gefüllter Vulkanisate (extrahierter Ruß).

3.5.2.4 Kieselsäure-Kautschuk-Wechselwirkung

Für die Untersuchung der Kieselsäure-Kautschuk-Wechselwirkung werden die Kieselsäuren Ultrasil VN3 Gr und Ultrasil 7000 Gr ausgewählt, die sich bei gleicher Primärpartikelgröße und gleicher spezifischer Oberfläche etwas in ihrer OH-Gruppendichte unterscheiden (3,5 und 3,4 OH / nm^2). Beide Kieselsäuren weisen eine ähnliche Primärpartikelgröße, bei allerdings größerer spezifischer Oberfläche sowie anderer Struktur, wie der zuvor untersuchte Ruß N115 auf. Es werden daher im folgenden Abschnitt Unterschiede der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung in Abhängigkeit der differierenden chemischen Oberflächenstruktur diskutiert. Die Herstellung equidisperser Vulkanisate erfordert bei den schwerer dispergierbaren Kieselsäuren den Einsatz eines Innenmischers und einer 3-stufigen Mischprozedur. Die Vulkanisationschemikalien werden auf einer kalten Walze eingearbeitet (10 min).

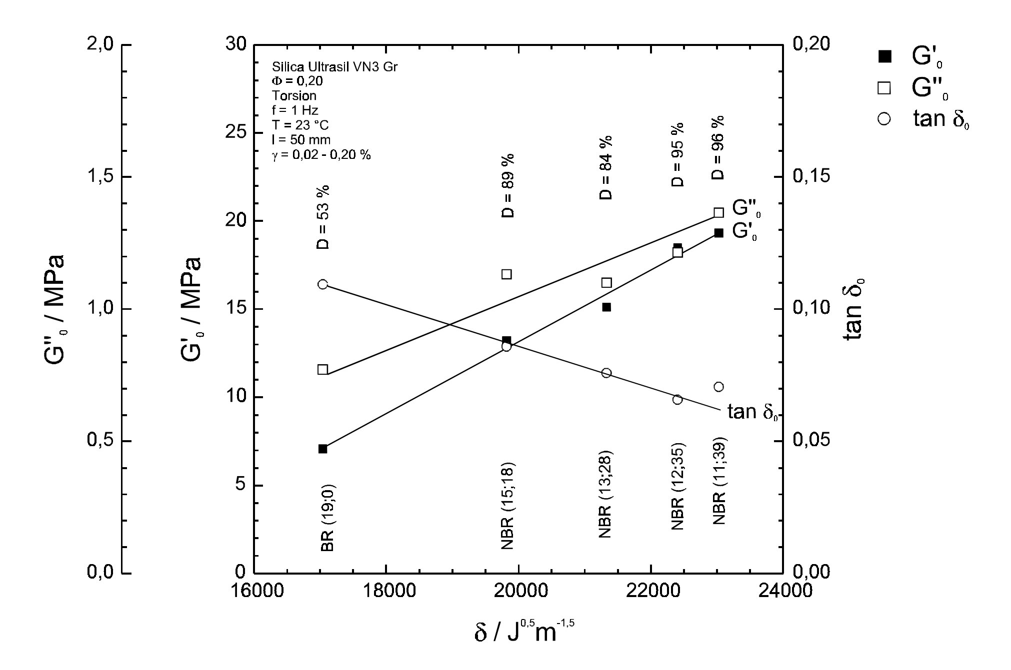


Abb. 88: Dynamische Eigenschaften (Torsion) von Kieselsäure Ultrasil VN3 Gr-gefüllten Vulkanisaten in Abhängigkeit des Kautschuk-δ-Parameters.

Die dynamischen Eigenschaften beider Kieselsäuren zeigen einen ausgeprägten linearen Anstieg der Moduli und eine lineare Abnahme des Verlustfaktors bei einer Zunahme des δ-Parameters (Abb. 88 u. 91). Alle untersuchten Vulkanisate zeigen eine sehr gute Füllstoffdispersion (die entsprechenden Dispersionswerte werden in den Graphiken angegeben). Die beobachtete Eigenschaftsänderung ist somit unabhängig von der Füllstoffdispersion und wird durch H-Brückenbindungen verursacht, die zwischen den Silanolgruppen der Kieselsäure und den Cyanogruppen des NBR zusätzlich zu den vorhandenen dispersiven Bindungen gebildet werden. Der Anstieg der Moduli ergibt sich aus der linearen Abhängigkeit des δ-Parameters vom Kautschuk-Acrylnitrilgehalt. Die gebildeten H-Brückenbindungen können IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, wenn nach dem Mischen überschüssiger Kautschuk per Extraktion entfernt wird (Vakuumtrocknung bis zur Gewichtskonstanz). Durch die Bildung einer H-Brückenbindung steigt die Schwingungsenergie der Cyanogruppe an. Hierdurch wird ihre Schwingungsbande im IR-Spektrum bei einer größeren Wellenzahl, d. h. einer höheren Anregungsenergie, beobachtet (Abb. 89).

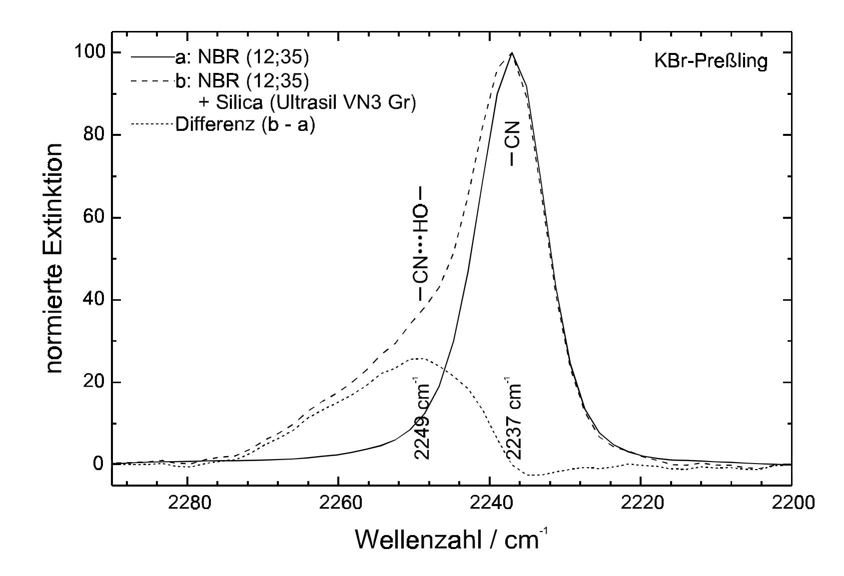


Abb. 89: Verschiebung der Nitril-Valenzschwingungsbande von NBR (12;35) in An- und Abwesenheit von H-Brückenbindungen mit Kieselsäure (Ultrasil VN3 Gr).

Damit die Eigenschaften der gefüllten Vulkanisate unabhängig von den Eigenschaften der reinen Polymere betrachtet werden können, wird eine Normierung der G'_0-Werte der gefüllten Vulkanisate mit den Werten der ungefüllten Vulkanisate vorgenommen. Auch nach der Normierung wird ein Anstieg der G'_0-Werte mit dem δ-Parameter beobachtet. Der Anstieg des Speichermoduls mit dem δ-Parameter des Kautschuks kann somit nicht durch eine Eigenschaftsänderung der ungefüllten Polymere verursacht werden (Abb. 90).

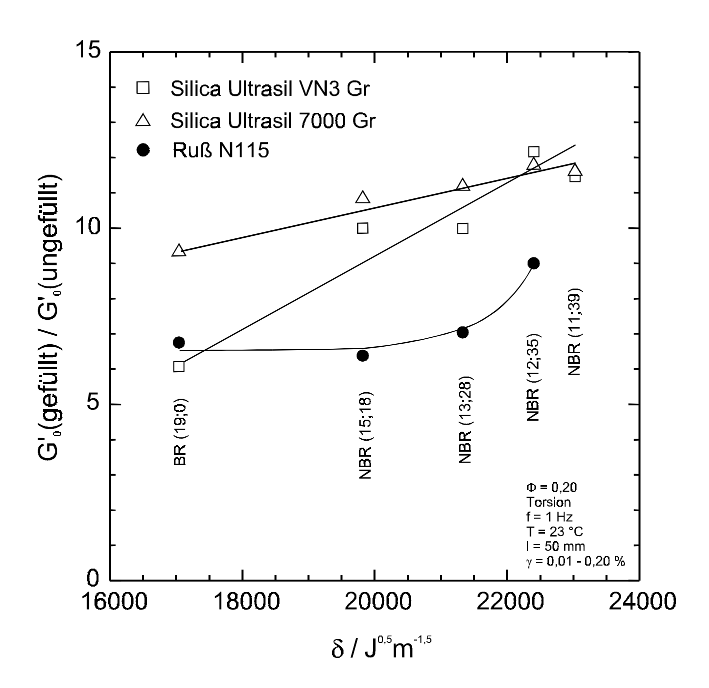


Abb. 90: Normierter dynamischer Speichermodul (Torsion) in Abhängigkeit des Kautschuk-δ-Parameters für verschiedene Füllstoffe.

Die Steigung $dG'_0 / d\delta$ in Abbildung 90 korrespondiert direkt mit der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung (auch die Topologie des Füllstoffnetzwerks kann abhängig von der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung sein), da die Interpartikelwechselwirkung eines Füll-

stoffes in verschiedenen Polymeren konstant ist. Der Vergleich unterschiedlicher Füllstoffe ergibt, daß die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung bei Polymeren, die H-Brückenbindungen eingehen können, mit der OH-Gruppendichte ("Polarität") des Füllstoffs in der Reihe Ruß << Kieselsäure Ultrasil 7000 Gr < Kieselsäure Ultrasil VN3 Gr ansteigt (Abb. 90). Die Kieselsäure Ultrasil VN3 Gr weist eine etwas größere Silanolgruppendichte als die Kieselsäure Ultrasil 7000 Gr auf.

Poly(butadien) bildet vorwiegend dispersive Bindungen mit den verwendeten Füllstoffen, so daß die Wechselwirkungen mit allen Füllstoffen in etwa gleich groß sein sollten. Werden verschieden polare Füllstoffe verglichen, so läßt die Größe der G'_0-Werte von BR-Vulkanisaten auf die Differenz der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen schließen. Bei einem Vergleich von Ruß N115- und Kieselsäure Ultrasil 7000 Gr-gefüllten Vulkanisaten ergibt sich erwartungsgemäß ein höherer G'_0-Wert bei den Kieselsäuresystemen, da H-Brückenbindungen zwischen den Partikeln der Kieselsäure zu einem festeren Füllstoffnetzwerk führen. Der niedrige G'_0-Wert des Kieselsäure Ultrasil VN3 Gr-gefüllten BR-Vulkanisats läßt sich hingegen nicht mit dem Wechselwirkungskonzept erklären. Vielmehr ist anzunehmen, daß Vulkanisationschemikalien von der Kieselsäure mit der größeren OH-Gruppendichte stärker adsorptiv gebunden werden (Kap. 3.2.2.2). Die Vulkanisation kann so nur unvollständig verlaufen und führt, wegen der geringeren Vernetzungsdichte des Kautschuks, zu einem niedrigen G'_0-Wert. Bei den NBR-Kautschuken spielt der Effekt nur eine geringe Rolle, da mit dem Acrylnitrilgehalt zunehmend eine Angleichung zwischen dem Löslichkeitsparameter des Kautschuks und den Vernetzungschemikalien eintritt. Eine Vermeidung der Vernetzeradsorption durch die Wahl von weniger polarem und damit besser Kautschuk verträglichem Dicumylperoxid ist nicht erfolgreich [159], da Nitrilgruppen die radikalische Vulkanisation inhibieren [160].

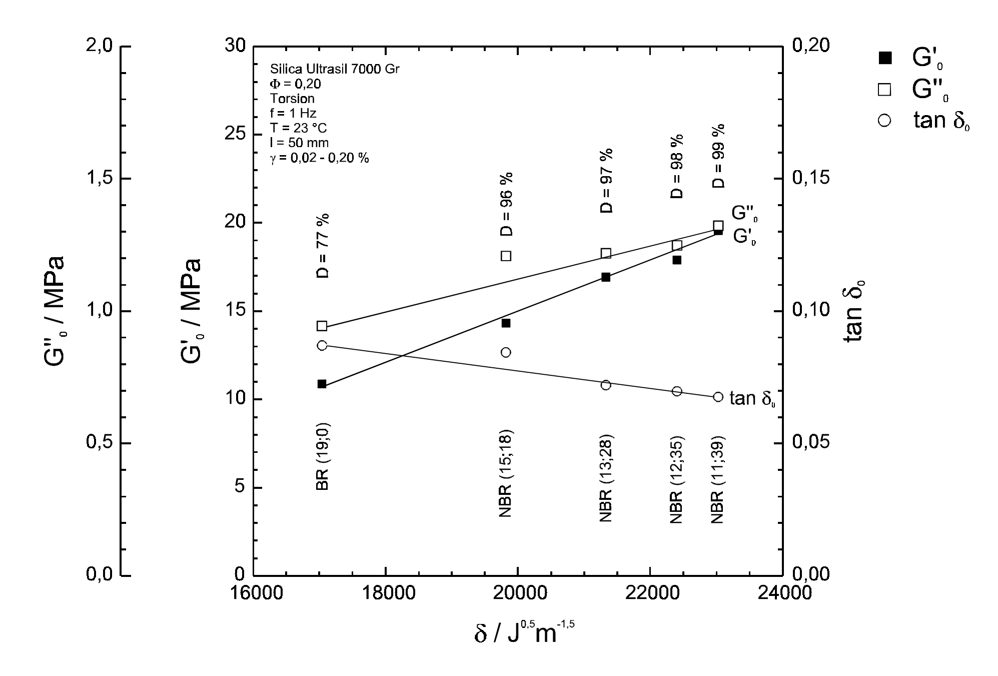


Abb. 91: Dynamische Eigenschaften (Torsion) von Kieselsäure Ultrasil 7000 Gr-gefüllten Vulkanisaten in Abhängigkeit des Kautschuk-δ-Parameters.

Im Bereich der hoch acrylnitrilhaltigen NBR-Kautschuke sind die dynamischen Eigenschaften der beiden verwendeten Kieselsäuren nahezu identisch (Abb. 88 u. 91). Wegen

der nicht vorhandenen H-Brückenbindungen weisen Ruß-gefüllte NBR-Vulkanisate einen geringeren G'_0-Wert sowie einen größeren Verlustfaktor auf.

Werden gefüllte Vulkanisate im dynamischen Scherversuch größeren Deformationen unterworfen, so erlauben die Grenzwerte des Plateaumoduls G'_∞ wegen der Zerstörung des Füllstoffnetzwerks einen direkteren Rückschluß auf die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung als die G'_0-Werte. Erstere sind hier allerdings meßtechnisch nicht zugänglich, da nicht bei allen Proben die notwendige Deformation von 200 % erreicht wird. Jedoch ist bereits bei einer Deformation von 100 % erkennbar, daß die G'_∞Werte der Ruß- und Kieselsäure-gefüllten Vulkanisate mit dem Löslichkeitsparameter des Kautschuks ansteigen (Abb. 92). Offensichtlich können beide Füllstoffe polare Bindungen eingehen, da die Ruß- und Kieselsäure-gefüllten NBR-Vulkanisate eine stärkere Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung als die analogen BR-Vulkanisate aufweisen. Weiterhin wird erkennbar, daß sich die G'-Kurven von Ruß- und Kieselsäure-gefüllten Vulkanisaten, die den gleichen Kautschuk enthalten, schneiden. Die Ruß-gefüllten Vulkanisate zeigen die niedrigeren G'_0-Werte und die größeren G'_∞Werte. Offenbar weist Ruß trotz fehlender fester H-Brückenbindungen die bessere Wechselwirkung zu den untersuchten Kautschuken auf.

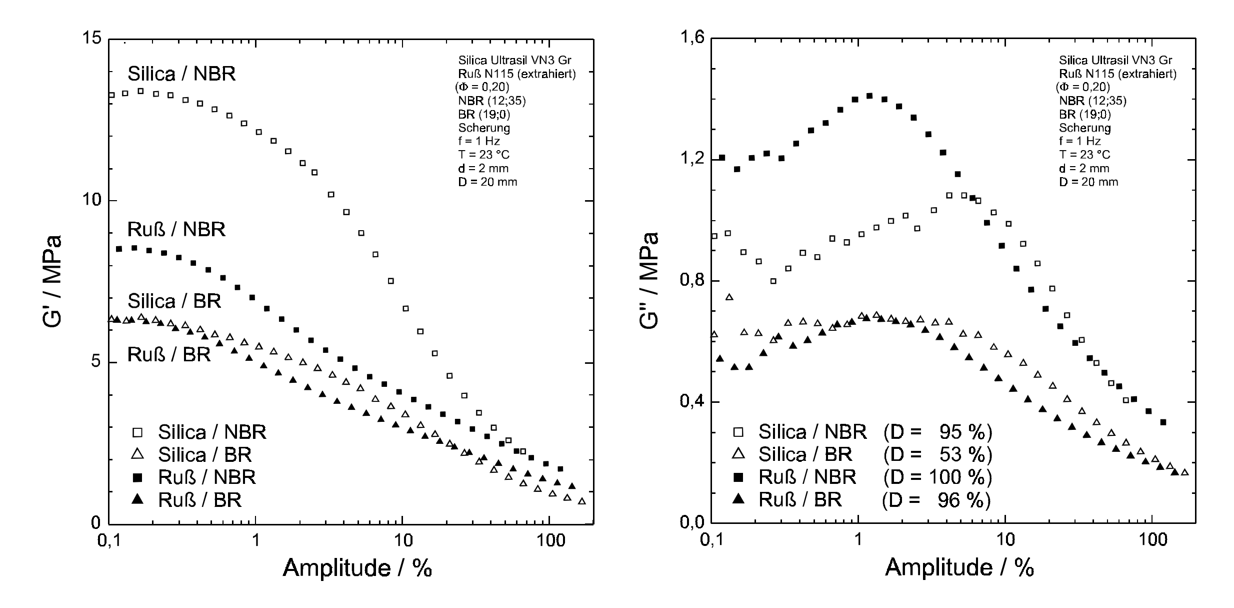


Abb. 92: Dynamischer Speichermodul (Scherung) in Abhängigkeit der Deformation, Füllstoff (Kieselsäure Ultrasil VN3 Gr, Ruß N115 extrahiert) und Kautschuk Variation [NBR (12;35), BR (19;0)].

Abb. 93: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) in Abhängigkeit der Deformation, Füllstoff (Kieselsäure Ultrasil VN3 Gr, Ruß N115 extrahiert) und Kautschuk Variation [NBR (12;35), BR (19;0)].

Ruß- und Kieselsäure-gefüllte Vulkanisate mit gleicher Kautschukmatrix unterscheiden sich außer in den sehr verschiedenen Speicher- und Verlustmoduli auch in der Verformungsamplitude $\gamma(G''_{max})$, die notwendig ist, um das Verlustmodulmaximum im dynamischen Versuch zu erreichen (Abb. 93). Ruß-gefüllte Vulkanisate zeigen unabhängig vom Kautschuk ein Verlustmodulmaximum bei 1 bis 2 % Verformung, während dieses bei Kieselsäure-gefüllten Vulkanisaten bei 4 bis 5 % beobachtet wird, wenn der Füllstoff hochdispers vorliegt. Im Kapitel 3.4.2.1 wird an Kieselsäure-gefüllten Vulkanisaten

gezeigt, daß der $\gamma(G''_{max})$-Wert umgekehrt proportional zum Dispersionsgrad ist. Dieses führt zu der Vermutung, daß die Kieselsäure allgemein schlechter dispergiert vorliegt als Ruß. Die lichtoptische Bestimmung des Dispersionsgrads D (DIAS) an Vulkanisaten ergibt allerdings, daß die Proben nahezu equidispers sind (Abb. 93). Daraus wiederum könnte folgen, daß sich Ruß- und Kieselsäure-gefüllte Vulkanisate in der nicht meßbaren Submikrodispersion unterscheiden oder aber der Unterschied auf unterschiedlichen Wechselwirkungen beruht. Starke H-Brückenbindungen zwischen Kieselsäurepartikeln aber auch zwischen den Partikeln und der Kautschukmatrix könnten das Füllstoffnetzwerk festigen, so daß eine größere Deformation zur Zerstörung des Füllstoffnetzwerks notwendig ist. BR- und NBR-Mikrogel-gefüllte Vulkanisate, in denen eine Vernetzung zwischen den Partikeln sowie den Partikeln und dem Kautschuk durch eine Covulkanisation erfolgt, zeigen ein Verlustmodulmaximum bei einer Verformung von 3 - 5 %.

Bei einer Betrachtung der COLE-COLE-Darstellung (Abb. 94), in der der Verlustmodul in Abhängigkeit des Speichermoduls dargestellt wird, ergeben sich größere Werte des Verlustmoduls, wenn die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung gering ist. Möglicherweise ergibt sich eine erhöhte Energiedissipation, wenn ein deformationsinduziertes Abgleiten der Polymerketten von der Füllstoffoberfläche durch ihre Unverträglichkeit gefördert wird. Die Wechselwirkung ist wegen der hohen Polarität der Kieselsäure und der niedrigen Polarität des Poly(butadien)s bei dem Paar Kieselsäure / BR geringer als bei dem Paar Ruß / BR. Wegen fehlender H-Brückenbindungen zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk ist die Wechselwirkung außerdem bei dem Paar Ruß / NBR kleiner als bei dem Paar Kieselsäure / NBR.

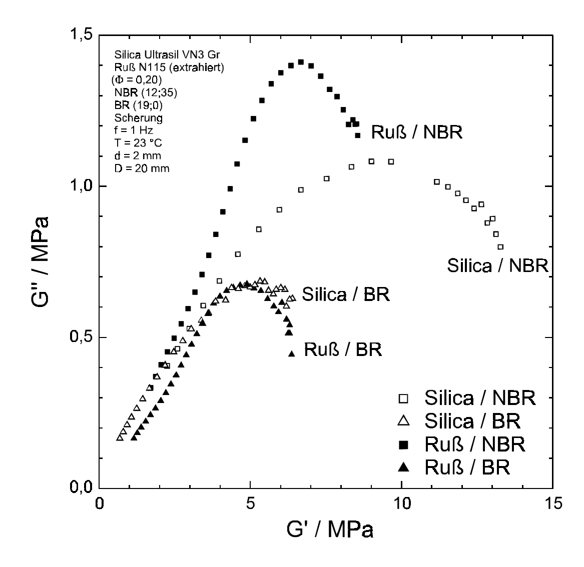


Abb. 94: COLE-COLE-Darstellung der dynamischen Moduli (Scherung) in Abhängigkeit des Füllstoffs (Kieselsäure Ultrasil VN3 Gr, Ruß N115 extrahiert) und des Kautschuks (NBR (12;35), BR (19;0)).

Im Unterschied zu den Ruß-gefüllten Vulkanisaten (Abb. 87) zeigt sich im Zugversuch bei Verwendung von Kieselsäure eine weite Differenzierung der Zug-Dehnungs-Eigenschaften (Abb. 95). Die Spannung steigt im Kieselsäuresystem mit der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung (δ-Parameter) an, dieses ist verbunden mit einer Verschlechterung der Bruchdehnungswerte. Bei einem direkten Vergleich zwischen Kieselsäure- und

Ruß-gefüllten Vulkanisaten ruft Kieselsäure gegenüber Ruß bei geringer Deformation in allen Vulkanisaten die größere Spannung hervor (Abb. 96). Dieser Effekt ist auf die starken H-Brückenbindungen zwischen den Partikeln zurückzuführen. Jedoch schneiden die Zug-Dehnungs-Kurven der Ruß-gefüllten Vulkanisate die Kurven der Kieselsäure-gefüllten Vulkanisate. Im Bereich hoher Deformationen (Abb. 92), in dem die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung wegen des zerstörten Füllstoffnetzwerks gegenüber der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung an Bedeutung gewinnt, zeigen jedoch die Ruß-gefüllten Vulkanisate die höhere Spannung. Trotz fehlender H-Brückenbindungen weist Ruß offenbar die bessere Wechselwirkung mit den Kautschuken auf.

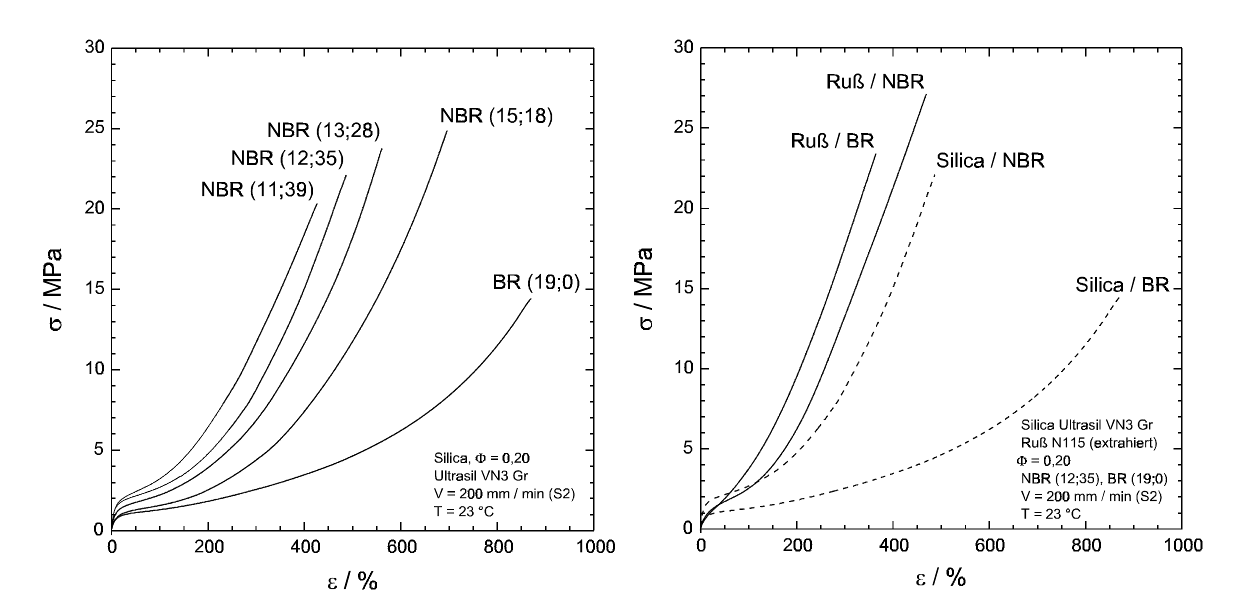


Abb. 95: Zugversuch an Kieselsäure-gefüllten Vulkanisaten, Variation des Kautschuks (Ultrasil VN3 Gr, Φ = 0,20).

Abb. 96: Zugversuch, Variation des Füllstoffs (Kieselsäure Ultrasil VN3 Gr, Ruß N115 extrahiert, Φ = 0,20) und des Kautschuks (NBR (12;35), BR (19;0)).

3.5.2.5 Temperaturabhängigkeit der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung

Die Einarbeitung von Füllstoffen mit großer spezifischer Oberfläche beeinflußt die Glasumwandlungstemperatur T_g der Polymere. Bei den verwendeten Polymeren handelt es sich um statistische Copolymere, die unterhalb der Glasübergangstemperatur als amorphe Festkörper vorliegen (außer NR und 1,4-cis-BR (2;0)), so daß ihre Kristallisation hier auszuschließen ist. Auch eine adsorptive Immobilisierung von Polymersegmenten kann die Beweglichkeit des Kautschuks an der Füllstoffoberfläche einschränken. Dieser Effekt führt bei allen untersuchten Vulkanisaten zu einem Anstieg der Glasumwandlungstemperatur ΔT_g um circa 1 °C in Gegenwart von Ruß und um circa 3 °C in Gegenwart von Kieselsäure (Tab. 8). ΔT_g ist hierbei die Temperaturdifferenz zwischen dem ungefüllten und dem gefüllten Vulkanisat. Die Genauigkeit der Methode (DMTA, ± 0,4 - 0,7 °C) läßt hierbei keine polymerspezifische Differenzierung zu. Übereinstimmend mit diesen Ergebnissen beobachten KRAUS und GRUVER [161] in -Ruß HAF-gefüllten SBR-Vulkanisaten abhängig vom Füllstoffvolumenbruch einen Anstieg der Glasübergangstemperatur von 1,0 °C (Φ = 0,22). Bei Füllstoff-Polymer-Kombinationen, die starke H-Brückenbindungen bilden können, werden sogar ΔT_g-Werte von 8 °C (Silikat/hydroxylhaltiges Phenoxyharz,

Φ = 0,20) [162] und 11 °C (Kieselsäure/P(VC-co-VA), Φ = 0,17) [163] beobachtet. Für die Wechselwirkung von Kieselsäure mit verschiedenen Polymeren finden YIM et al. [164] eine lineare Abhängigkeit zwischen der Adsorptionsenergie von Modellverbindungen und ΔT_g.

Tab. 8: Verschiebung der Glasübergangstemperatur durch eine adsorptive Polymer-immobilisierung (Φ = 0,20, DMTA, f = 1 °Hz).

Kautschuk	Ruß N115 ΔT_g / °C	Kieselsäure Ultrasil 7000 Gr ΔT_g / °C	Kieselsäure Ultrasil VN3 Gr ΔT_g / °C
BR (19;0)	1,7	3,0	2,1
NBR (15;18)	0,5	3,3	3,3
NBR (13;28)	0,1	2,4	2,5
NBR (12;35)	1,0	3,3	3,2
NBR (11;39)	--	2,1	2,2

Neben der Änderung der Glasübergangstemperatur in Gegenwart von Füllstoffen kann auch die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften gefüllter Vulkanisate Hinweise auf die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung geben. Da allerdings auch die physikalischen Eigenschaften des Polymers selbst sowie die Stärke der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen temperaturabhängig sind, ist es nicht möglich, die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung isoliert zu betrachten. Durch eine Aufzeichnung des Speichermoduls in Abhängigkeit der Temperatur kann gezeigt werden, daß alle verwendeten Vulkanisate bei Gebrauchstemperatur (23 °C) im elastomeren Zustand vorliegen (Abb. 97). Dieses ist ein wesentlicher Befund, da eine Verglasung wegen des Aggregatzustandswechsels zu einem Werkstoff mit vollständig veränderten physikalischen Eigenschaften führen würde.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung werden Kieselsäure-gefüllte Vulkanisate von Acrylnitril-Butadien-Copolymeren mit verschiedenem Acrylnitrilgehalt miteinander verglichen. In dieser Polymerreihe wird nicht das den E-NBR-Kautschuken* analoge E-BR (19;0), sondern L-BR (2;0) verwendet, da sich Vulkanisate dieses Kautschuks für spätere Scherversuche besser präparieren lassen. Im Gegensatz zu den NBR-Kautschuken weist das verwendete BR (2;0) eine partielle Kristallisation im Temperaturbereich zwischen dem Glasübergang und dem Gummibereich auf, die sich beim Heizen als Schulter der Speichermodulkurve bemerkbar macht. Die Kristalle sind oberhalb von -20 °C vollständig aufgelöst und haben demzufolge keinen Einfluß auf die Eigenschaften bei Gebrauchstemperatur.

---

* Die Präfixe E und L bezeichnen die Herstellungsverfahren Emulsions- und Lösungspolymerisation. Je nach Verfahren ergeben sich Unterschiede in der Mikrostruktur der Butadieneinheiten sowie Unterschiede in der Uneinheitlichkeit und der Kettenverzweigung des Polymers.

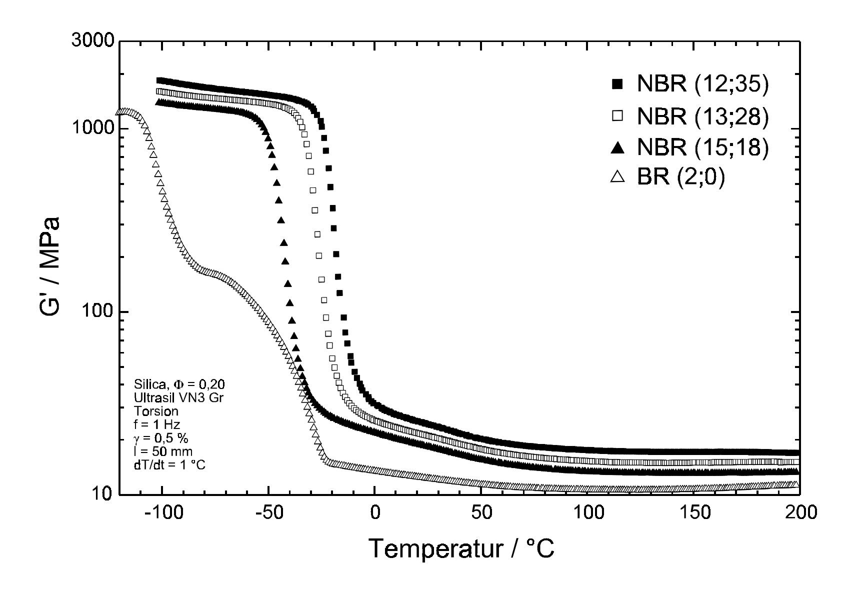


Abb. 97: Temperaturabhängigkeit des dynamischen Speichermoduls (Torsion) Kieselsäure-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit des Kautschuks (Ultrasil VN3 Gr).

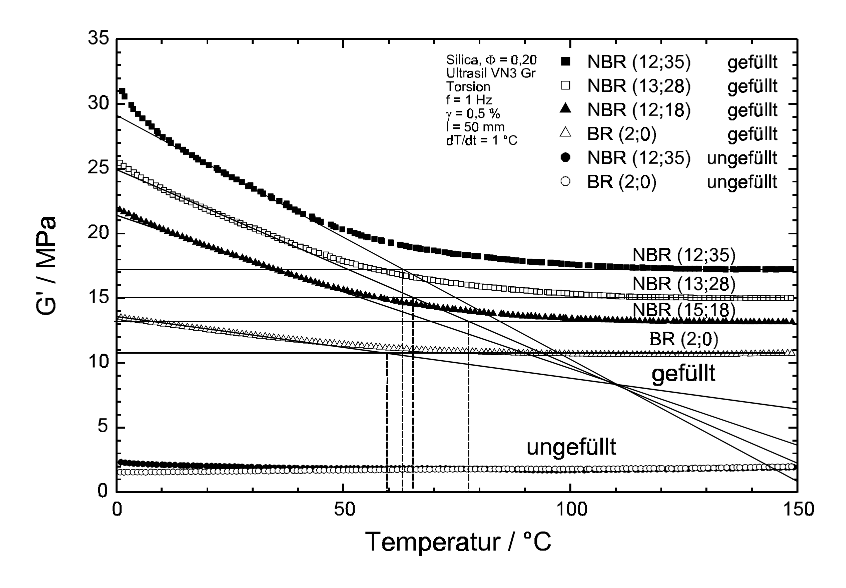


Abb. 98: Temperaturabhängigkeit des dynamischen Speichermoduls (Torsion) Kieselsäure gefüllter und ungefüllter Vulkanisate, Kautschukvariation (Ultrasil VN3 Gr).

Eine genauere Betrachtung des gummielastischen Bereichs ergibt, daß der Speichermodul der Kieselsäure-gefüllten Vulkanisate weiter mit der Temperatur abnimmt, obwohl der Glasübergang der Polymermatrix bereits vollständig vollzogen ist (Abb. 98). PAYNE [165] beobachtet, daß diese auch bei Ruß-gefüllten Vulkanisaten in abgeschwächter Form auftretende Temperaturabhängigkeit mit dem Füllstoffvolumenbruch zunimmt. Da dieser Effekt ebenso mit dem Wechselwirkungsvermögen der Kautschuke (Acrylnitrilgehalt des NBR) zunimmt, und die Modulwerte der ungefüllten Vulkanisate im betrachteten Temperaturbereich nahezu temperaturunabhängig sind, muß die Temperaturabhängigkeit der Modulwerte in diesem Temperaturbereich von der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung abhängig sein. Es läßt sich vermuten, daß thermolytisch physikalische Füllstoff-Matrix-Bindungen gespalten werden. Da hierbei adsorptiv immobilisierter Kautschuk freigesetzt wird, sinkt der Speichermodul der Vulkanisate. Die Kautschukimmobilisierung und die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls sind um so größer, je

höher der Nitrilgehalt der Kautschuke ist und desto mehr H-Brückenbindungen die Kautschuke mit der Kieselsäure bilden können. Oberhalb einer Temperatur von 60 - 80 °C ist die Kautschukdesorption abgeschlossen und der Speichermodul der gefüllten und ungefüllten Vulkanisate ist nahezu temperaturunabhängig.

Eine Untersuchung des dynamischen Speichermoduls mittels des Scherversuchs ergibt, daß bei einem Temperaturanstieg hauptsächlich die Werte des Plateaumoduls G'_0, die von der Partikel-Partikel-Wechselwirkung (Füllstoffnetzwerk) sowie der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung geprägt sind, sinken (Abb. 99). Dieser Plateaumodul wurde bereits im vorigen Abschnitt mittels der Temperaturvariation beim Torsionsexperiment untersucht (Abb. 98). Im gesamten Deformationsbereich wird bei einer Temperaturerhöhung eine Angleichung des dynamischen Eigenschaftsbilds der Kieselsäure-gefüllten BR- und NBR-Vulkanisate beobachtet. Diese Angleichung beruht darauf, daß die Zufuhr von Wärmeenergie zu einer Schwächung der physikalischen Bindungen führt, die die differierenden Materialeigenschaften hervorrufen. Eine Spaltung der H-Brückenbindungen zwischen dem NBR-Kautschuk und der Kieselsäure führt zu einer ähnlichen Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung in den Kieselsäure-gefüllten NBR- und BR-Vulkanisaten, so daß eine ähnliche adsorptive Matriximmobilisierung vorliegt. Im Bereich hoher Verformung sind die Moduli weniger von der beobachteten Temperaturabhängigkeit betroffen (Abb. 99), da hier bereits die physikalischen Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Matrix-Bindungen durch die Deformation zerstört sind. Die etwas erhöhten Modul- und $\gamma(G''_{max})$-Werte (Abb. 99 u. 100), verglichen mit allen in diesem Kapitel diskutierten Messungen, ergeben sich durch eine schlechtere Füllstoffdispersion der hier verwendeten Vulkanisate.

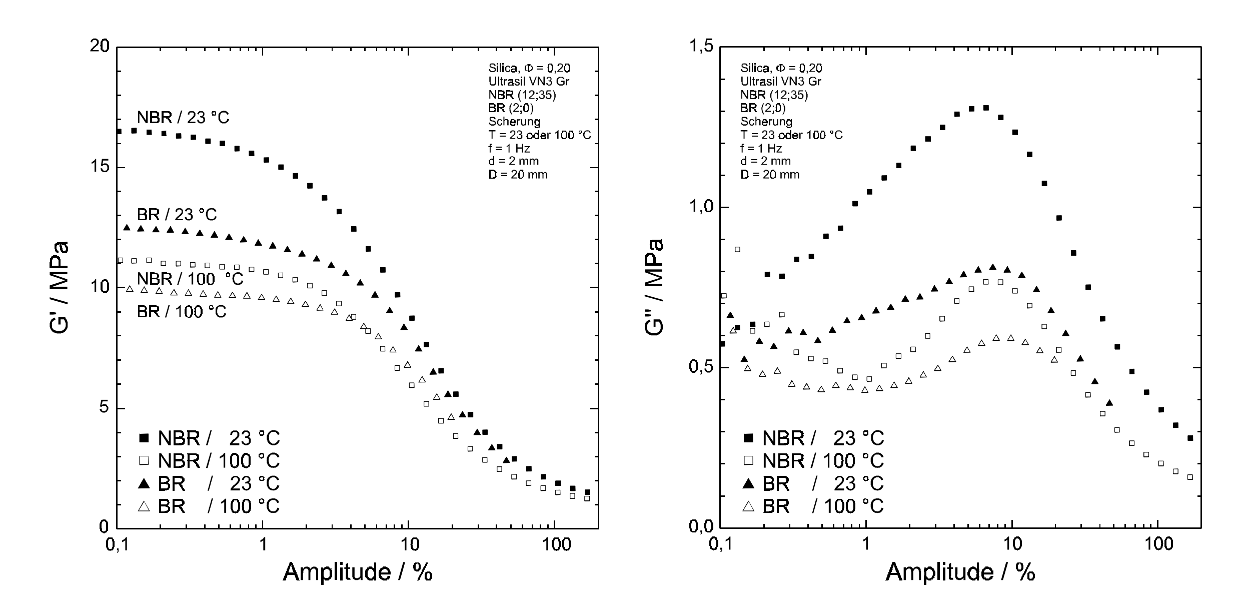


Abb. 99: Dynamischer Speichermodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Kautschuk- u. Temperaturvariation (Φ = 0,20; Ultrasil VN3 Gr).

Abb. 100: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Kautschuk- u. Temperaturvariation (Φ = 0,20; Ultrasil VN3 Gr).

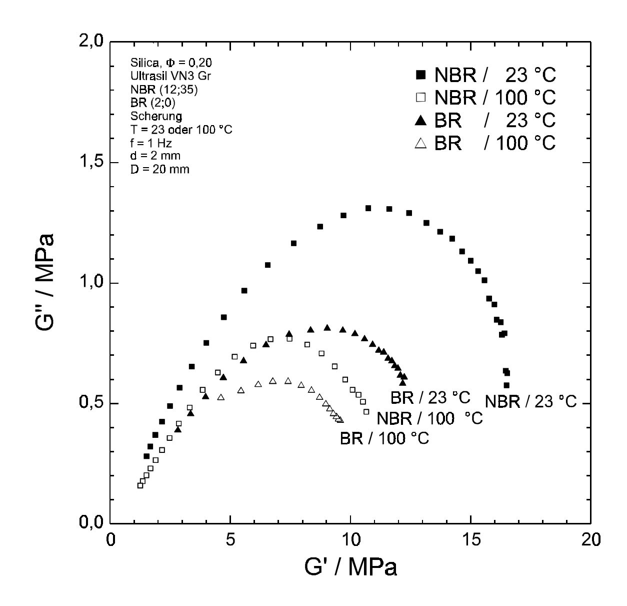


Abb. 101: COLE-COLE-Darstellung der dynamischen Moduli (Scherung) Kieselsäure-gefüllter Vulkanisate in Abhängigkeit des Kautschuks (NBR (12;35), BR (2;0)) und der Temperatur (Ultrasil VN3 Gr).

Aus Abbildung 100 ergibt sich, daß die Amplitude des Verlustmodulmaximums $\gamma(G''_{max})$ sich mit der Temperatur nicht ändert, jedoch der Wert des Verlustmodulmaximums G''_{max} abnimmt. Dieses zeigt, daß die Deformation $\gamma(G''_{max})$, die zur Zerstörung des Füllstoffnetzwerks notwendig ist, temperaturunabhängig ist. Wird der Verlustmodul in der COLE-COLE-Darstellung in Abhängigkeit des Speichermoduls dargestellt (Abb. 101), so ergibt sich bei einem Temperaturanstieg eine Verringerung des G''/G'-Verhältnisses. Ein Temperaturanstieg bewirkt eine höhere Flexibilität der Polymerketten. In beanspruchten Proben könnte die hiermit einhergehende Verminderung der Polymerviskosität in Kombination mit einer Verbesserung der Spannungsrelaxation zu niedrigeren Spannungen im Material führen. Bei einer Beanspruchung des Vulkanisats würde das Füllstoffnetzwerk weniger belastet und ein Abgleiten der Polymerketten reduziert werden, die hierdurch verringerte Energiedissipation führt zu niedrigeren G''-Werten.

3.6 Interpartikelabstand und Kautschukadsorption

3.6.1 Theoretische Aspekte der geometrischen Einflußgrößen

In der Werkstoffkunde hat sich die Charakterisierung von Füllstoffen durch ihre spezifische oder volumenspezifische Oberfläche eingebürgert. Füllstoffe mit einer hohen spezifischen Oberfläche werden allgemein als verstärkend ("aktiv") klassifiziert. Die Eigenschaften gefüllter Vulkanisate lassen sich jedoch aus mehreren Gründen nicht mit der spezifischen Oberfläche der Füllstoffe korrelieren. In Kapitel 3.5 wird gezeigt, daß die physikalischen Eigenschaften von Elastomeren, die mit Füllstoffen ähnlicher spezifischer Oberfläche (Ruß und Kieselsäure) gefülllt sind, auch von der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung und der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung geprägt sind. Diese ist abhängig von der chemischen Oberflächenstruktur und vom Interpartikelabstand. Der Interpartikelabstand ist als Funktion der Partikeldichte (Anzahl pro Volumen) und des Partikeldurchmessers durch einfache geometrische Gesetze mit der spezifischen Oberfläche verknüpft. Die Ermittlung dieser Einflußgrößen ist allerdings schwierig, da die einzelnen Füllstoffe verschiedene, sehr komplexe Strukturen aufweisen. Ruß und Kieselsäure bilden verzweigte Aggregate (Kap. 3.1) während beispielsweise mineralische Silikate plättchen- oder nadelförmige Partikel bilden [166].

Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften gefüllter Vulkanisate [167] lassen vermuten, daß bei ähnlicher geometrischer und chemischer Struktur der Partikel eine zentrale Einflußgröße existiert, die für die Unterschiede im physikalischen Eigenschaftsbild der Vulkanisate verantwortlich sein muß. Abgesehen von den meßtechnisch leicht zugänglichen Werten der spezifischen Oberfläche, ist die Charakterisierung der geometrischen und auch chemischen Struktur klassischer Füllstoffe wegen ihrer komplexen Struktur sehr aufwendig und wegen möglicher Strukturänderungen während des Mischprozesses (Aggregatbruch [84, 98 -99 100]) wenig eindeutig [168 - 170]. Polymere Füllstoffe bieten deshalb bei der Erstellung einer Struktur-Eigenschafts-Beziehung viele Vorteile. So können einfach charakterisierbare kugelförmige Mikrogel-Partikel mit einem definierten Durchmesser von 40 bis 600 nm und einer engen Größenverteilung synthetisiert werden. Wegen ihrer Vernetzung und kompakten Form durchlaufen sie unverändert den Misch- und Vulkanisationsprozeß, so daß zweiphasige Polymermischungen mit definierter Phasenmorphologie resultieren. Zusätzlich ist die Härte der Mikrogele im Bereich von elastomeren bis zu duroplastischen Partikeln bei der Wahl von elastomerbildenden Monomeren durch eine Vernetzervariation frei einstellbar (Kap. 3.7). Die chemische Struktur der Partikel kann durch eine entsprechende Wahl der Monomere oder polymeranaloge Modifizierungen der polymeren Füllstoffe maßgeschneidert werden (Abb. 2).

Aus Untersuchungen von VIEWEG [171] ist bekannt, daß der Speichermodul Mikrogel-gefüllter Vulkanisate bei konstantem Füllstoffvolumenbruch exponentiell ansteigt, wenn der Interpartikelabstand verringert wird. Erklären läßt sich die höhere Vulkanisathärte bei Verringerung des Interpartikelabstands mit einer Zunahme der Anzahl physikalischer Bindungen (Kontakte) zwischen benachbarten Partikeln, die zu einer Verstärkung des Füllstoffnetzwerks führt. VIEWEG zeigt jedoch auch, daß die Verstärkung auf die Adsorption von Kautschuk zurückgeführt werden kann. Entsprechend dieser Vorstellung muß

adsorptiv immobilisierter Kautschuk zum Füllstoff gerechnet werden, so daß sich der verstärkend wirksame Füllstoffvolumenbruch Φ_{eff} additiv aus dem Volumenbruch des Füllstoffs und dem Volumenbruch des immobilisierten Kautschuks ergibt. Bei einer Adsorbatschicht von 1,5 nm ergibt sich eine gute Korrelation zwischen Φ_{eff} und verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Da VIEWEG für seine Untersuchungen BR-Mikrogel verwendet, das durch eine Covulkanisation chemisch an den Matrixkautschuk gebunden wird, ergibt sich die Frage, ob eine Kautschukimmobilisierung auch bei chemisch nicht gebundenen Füllstoffen auftritt. Ist die Kautschukimmobilisierung bei allen Füllstoffen wirksam, so muß die Größe ihres Beitrags im Vergleich zur Partikel-Partikel-Wechselwirkung geklärt werden.

3.6.2 Untersuchung und Diskussion der geometrischen Einflußgrößen

3.6.2.1 Abhängigkeit der Verstärkung vom Durchmesser und der spezifischen Oberfläche der Partikel

In dieser Arbbeit wird die Abhängigkeit physikalischer Vulkanisateigenschaften von den Einflußgrößen des Interpartikelabstands und der Phasengrenzfläche untersucht. Hierzu wird eine Variation des Füllstoffvolumenbruchs und des Partikeldurchmessers (der spezifischen Oberfläche) mit speziell hergestellten PS-Mikrogelen vorgenommen. Die Bestimmung ihres Durchmessers erfolgt durch eine optische Bildanalyse von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der Partikel. Abbildung 102 zeigt beispielhaft eine TEM-Aufnahme mit der durchgeführten Auswertung.

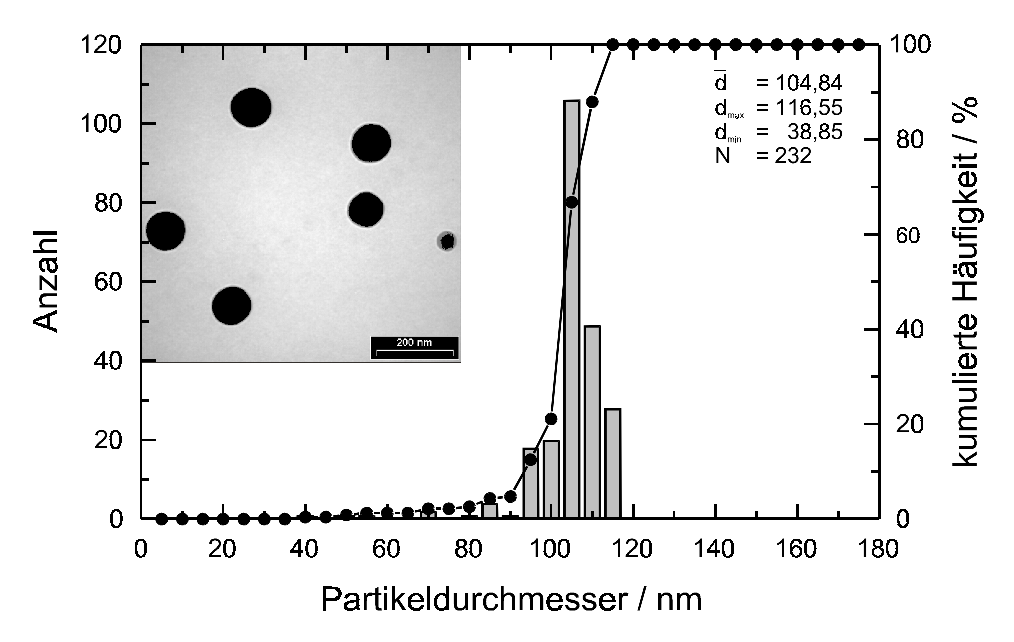


Abb. 102: Transmissionselektronenmikroskopische Bestimmung des Durchmessers von PS-Mikrogel (105 nm) und exemplarische TEM-Aufnahme des PS-Mikrogels.

Die geometrischen Daten der verwendeten Mikrogele sind in Tabelle 9 9angegeben. Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche O_{spez} wird bei allen Mikrogelen angenommen, daß die Dichte ρ der Partikel 1 g / cm^3 beträgt (Gl. 18).

$$O_{spez} = 6 / \rho d \qquad \text{(Gl. 18)}$$

Tab. 9: Charakterisierung der Mikrogele.

Mikrogel	Vernetzung Verbindung	[Gew. %]	Durchmesser [nm]	spez. Oberfläche [m^2 / g]
PS	DVB	10	65	92
PS	DVB	10	105	57
PS	DVB	10	112	54
PS	DVB	10	501	12
BR[171]	DCP	4	25*	244
BR[171]	DCP	4	40*	149
BR[171]	DCP	4	75*	80

* bestimmt per Ultrazentrifuge [172]

Aus der gebräuchlichen Oberflächenklassifizierung der Ruße [173] ergibt sich nach Berechnung der volumenspezifischen Oberfläche ($O_{spez,V} = \rho\ O_{spez}$ mit $\rho^{Ruß}$ = 1,8 g / cm^3), daß die verwendeten Mikrogele mit dem Durchmesser von 65 und 105 nm formal den Klassen N400 und N700 entsprechen. Für die von VIEWEG verwendeten kleineren BR-Mikrogele (24 bis 75 nm) ergeben sich die Klassen N100 bis N500. Weiterhin ähnelt PS-Mikrogel den klassischen Füllstoffen Ruß und Kieselsäure, da es wegen seiner hohen Glasübergangstemperatur von 128 °C (DTMA: f = 1 Hz, dT/dt = 1 °C/min) im Gebrauchstemperaturbereich (23 °C) wie letztere gegenüber der Kautschukmatrix einen um mehrere Dekaden größeren Modul aufweist. Die Härte der Partikel ist, wie Kapitel 3.7.2.1 zeigt, eine Hauptvoraussetzung für die verstärkende Wirkung der Füllstoffe. PS-Mikrogel ist zudem ein guter Modellfüllstoff, weil es ebenso wie Ruß und Kieselsäure chemisch nicht an die Kautschukmatrix gebunden wird. Hierdurch wird leicht verständlich, daß Mikrogel-gefüllte Vulkanisate ein vergleichbares physikalisches Eigenschaftsniveau wie Ruß-gefüllte Vulkanisate aufweisen.

Die Verstärkungseffizienz (Anstieg des Speichermoduls) von Nanopartikeln steigt mit der spezifischen Oberfläche an (Abb. 103). Da die spezifische Oberfläche entsprechend Gleichung 18 direkt mit dem Durchmesser d kugelförmiger Partikel verknüpft ist, bedeutet dieses gleichzeitig, daß die Verstärkungseffizienz mit dem Durchmesser der Mikrogelpartikel abnimmt (Abb. 104).

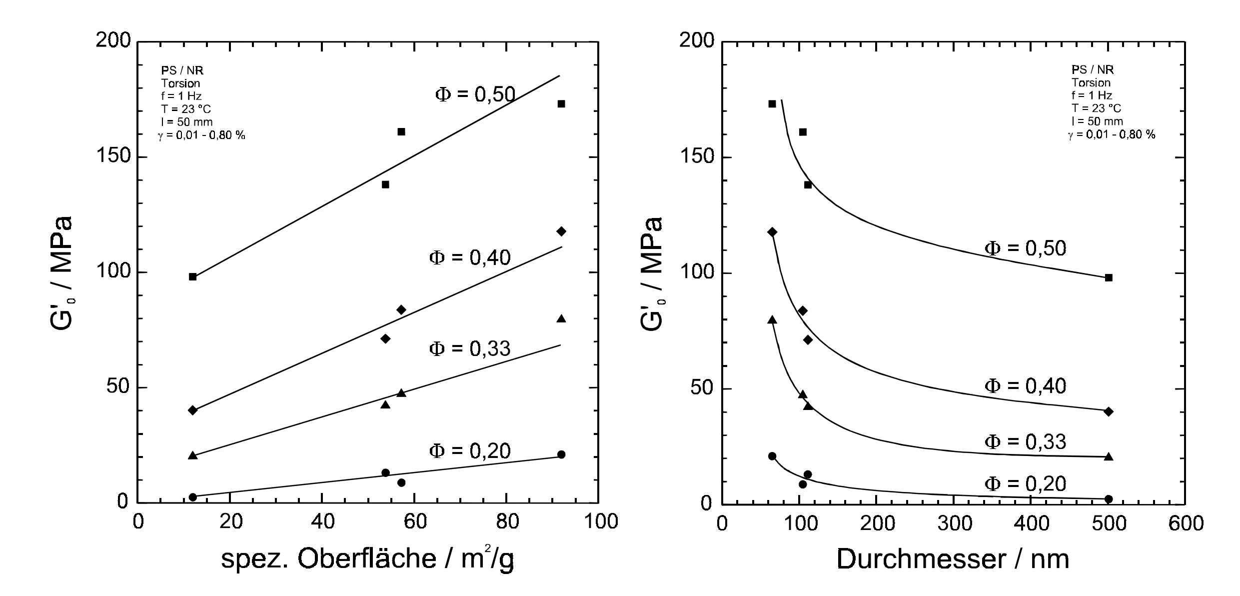


Abb. 103: Dynamischer Speichermodul (Torsion) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche der Mikrogele, Füllstoffvolumenbruchvariation.

Abb. 104: Dynamischer Speichermodul (Torsion) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des Durchmessers der Mikrogele, Füllstoffvolumenbruchvariation

Die Abbildungen 105 und 106 geben bei einem konstanten Füllstoffvolumenbruch von $\Phi = 0{,}33$ eine detailliertere Darstellung der dynamischen Vulkanisateigenschaften in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche und dem Durchmesser der verwendeten Partikel. Die Verstärkungseffizienz der Partikel steigt deutlich an, wenn der Durchmesser der Partikel die Schwelle von 200 - 300 nm unterschreitet.

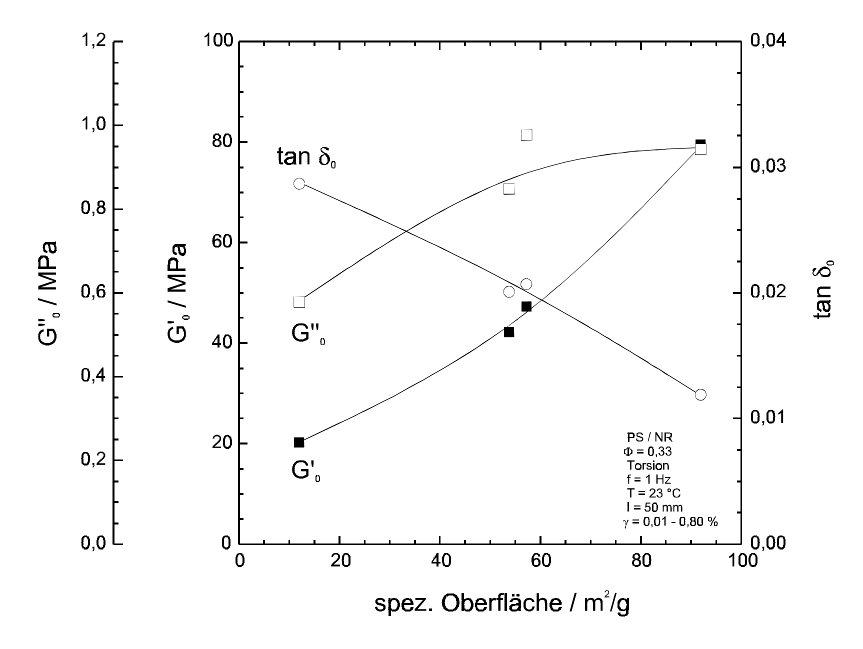


Abb. 105: Dynamische Vulkanisateigenschaften (Torsion) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche der Mikrogele ($\Phi = 0{,}33$).

Der Speichermodul steigt überproportional gegenüber dem Verlustmodul an, wenn die spezifische Oberfläche des Füllstoffs zunimmt oder sein Durchmesser abnimmt. Da die

physikalischen Plateauwerte bei sehr geringer Verformung betrachtet werden (Abb. 105 u. 106), muß dieser Effekt auf die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung oder aber das noch ungeschädigte Füllstoffnetzwerk zurückgeführt werden. Entsprechend der beiden genannten Möglichkeiten kann die Abnahme des Verlustfaktors bedeuten, daß eine adsorptive Immobilisierung des Kautschuks die viskose Verformung unterdrückt oder aber die elastischen Eigenschaften des Füllstoffnetzwerks durch zusätzliche Partikel-Partikel-Kontakte verstärkt werden. Aufschluß über die Ursachen geben die Scherversuche in den Abbildungen 107 - 110, da diese größere Deformationen der Werkstoffe ermöglichen.

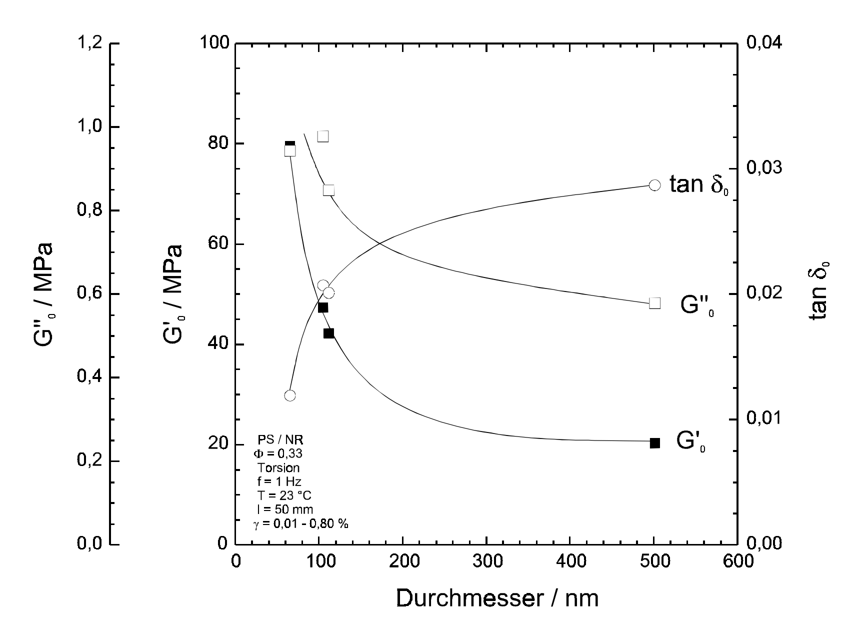


Abb. 106: Dynamische Vulkanisateigenschaften (Torsion) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des Durchmessers der Mikrogele (Φ = 0,33).

Es zeigt sich, daß bei einer Verformung von 6 bis 9 % ein Maximum des Verlustmoduls auftritt und Partikel mit einer hohen spezifischen Oberfläche bzw. einem geringen Durchmesser besonders hohe Maximalwerte des Verlustmoduls hervorrufen. Im Vergleich zu Verlustmodulwerten bei geringer Deformation kommt es zu einer Inversion der Werteniveaus. Diese Werteinversion wird in dem Deformationsbereich beobachtet, in dem der Bruch des Füllstoffnetzwerks erfolgt. Kleine Partikel können offenbar wegen der größeren Partikelanzahl in einem Einheitsvolumen mehr Partikel-Partikel-Kontakte bilden. Das intakte Füllstoffnetzwerk (geringe Deformation) besitzt wegen seiner größeren Steifigkeit nur noch geringe viskose Eigenschaften und der Verlustfaktor ist gering. Zur Zerstörung dieses Füllstoffnetzwerks (Deformation 6 - 9 %) muß jedoch eine größere Anzahl von Partikel-Partikel-Kontakten gebrochen werden, so daß die erhöhte Energiedissipation zu hohen Werten des Verlustfaktors führt. Übereinstimmend hiermit beobachten KRAUS [174] und WANG [175] bei Ruß-gefüllten SBR-Vulkanisaten eine Zunahme des Verlustfaktors mit der spezifischen Oberfläche bei einer Deformation bis zum Netzwerkbruch (Deformation 3 u. 5 %, 20 °C). Daß kleine Partikel einen überproportional großen Verlustmodul bei mittleren und hohen Verformungen hervorrufen, ergibt sich auch bei der Betrachtung der COLE-COLE-Auftragung der Moduli (Abb. 110).

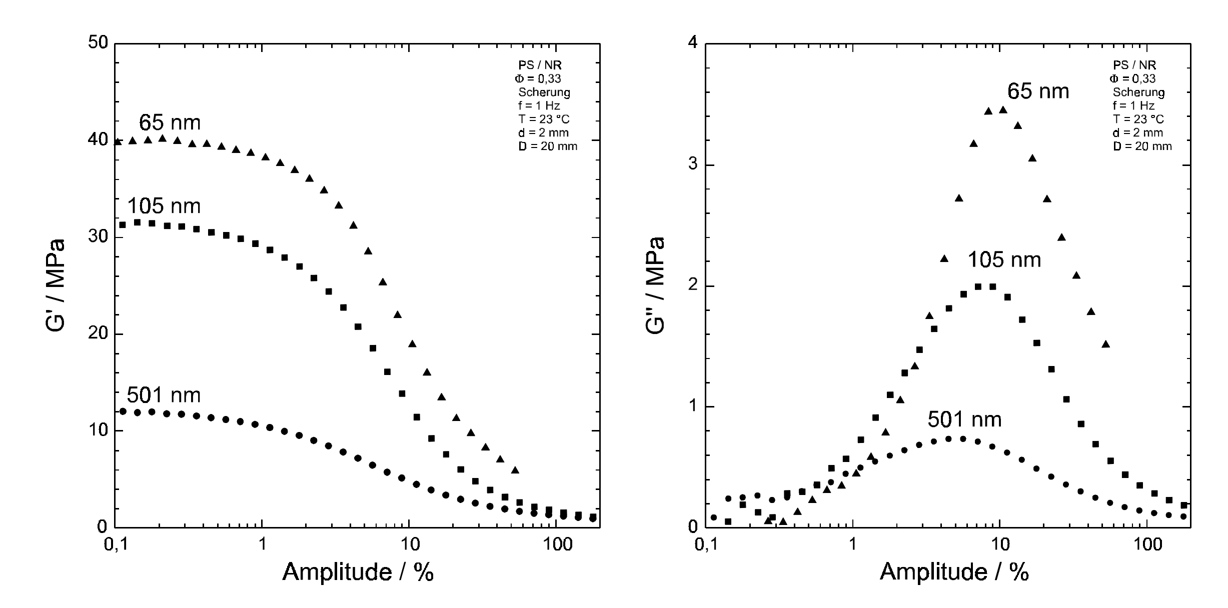


Abb. 107: Dynamischer Speichermodul (Scherung) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers ($\Phi = 0{,}33$).

Abb. 108: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers ($\Phi = 0{,}33$).

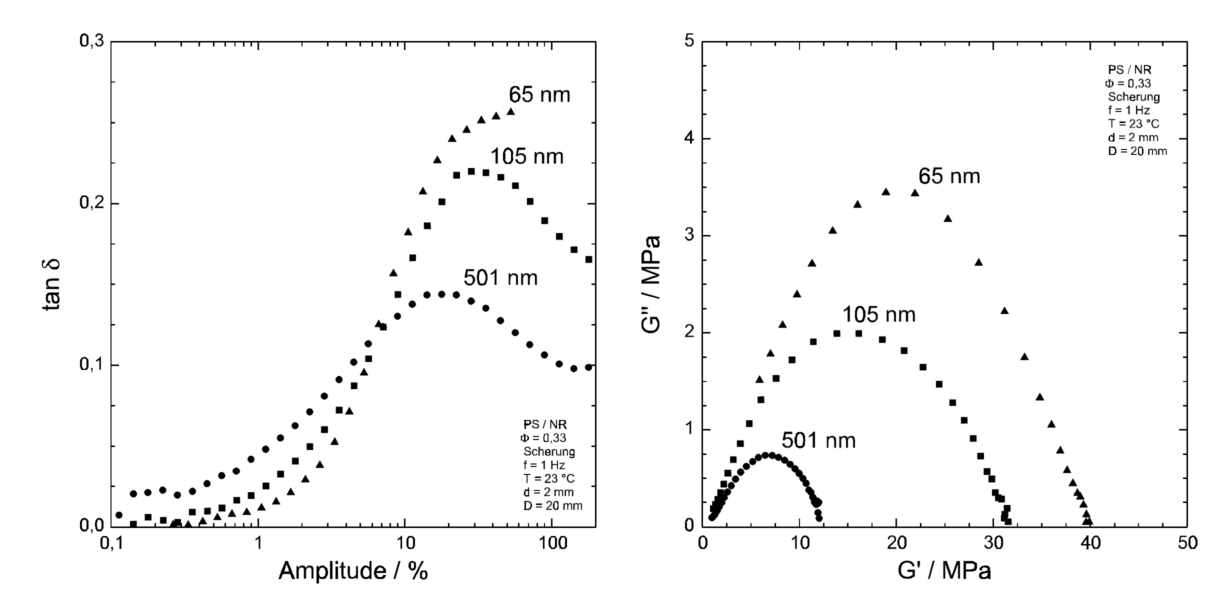


Abb. 109: Verlustfaktor (Scherung) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers ($\Phi = 0{,}33$).

Abb. 110: Ergebnisse des dynamischen Scherversuchs in der COLE-COLE-Darstellung.

Eine Bestimmung der Deformationsamplitude des Verlustmodulmaximums $\gamma(G''_{max})$ mittels des Scherversuchs ergibt, daß die $\gamma(G''_{max})$-Werte ansteigen, wenn der Partikeldurchmesser abnimmt (Abb. 108). Bei konstantem Füllstoffvolumenbruch können kleine Partikel offenbar wegen der größeren Partikelzahl pro Einheitsvolumen ein festeres Füllstoffnetzwerk bilden. Zu dessen Zerstörung durch eine äußere Deformation muß mehr Energie aufgewendet werden (hohe tan δ-Werte in Verbindung mit hohen G'-Werten [Abb. 107 u. 109]), und das Netzwerk muß insgesamt stärker verformt werden.

3.6.2.2 Abhängigkeit der Verstärkung von der Phasengrenzfläche

Die physikalischen Eigenschaften der PS-Mikrogel-gefüllten Vulkanisate lassen sich gut mit der spezifischen Oberfläche oder dem Durchmesser des verwendeten Füllstoffs korrelieren. Die Abbildungen 103 und 104 zeigen jedoch, daß dieses nur bei jeweils konstantem Füllstoffvolumenbruch möglich ist. Als übergeordneter Parameter bietet sich statt dessen die normierte Phasengrenzfläche O_{norm} an, die entsprechend Gleichung 19 eine lineare Funktion des Volumenbruchs und der spezifischen Oberfläche ist.

$$O_{norm} = \Phi O_{spez} = 6\Phi / \rho d \qquad \text{(Gl. 19)}$$

Die normierte Phasengrenzfläche entspricht der Grenzfläche zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk in einem Einheitsvolumen. Bei ihrer Berechnung wird angenommen, daß die Dichte des Mikrogels und des Kautschuks jeweils 1 g / cm^3 betragen. Die verwendeten Vulkanisationschemikalien werden bei der Berechnung vernachlässigt. Die Auftragung der berechneten Phasengrenzfläche gegen die gemessenen Moduli ergibt, daß auch diese neue Größe keine allgemeine Korrelation mit den physikalischen Vulkanisateigenschaften zuläßt (Abb. 111). Übereinstimmend hiermit finden CARUTHERS et al. [176] keine quantitative Korrelation zwischen der Phasengrenzfläche (sie definieren diese allerdings etwas anders) und dem Verlustfaktor Ruß-gefüllter Vulkanisate.

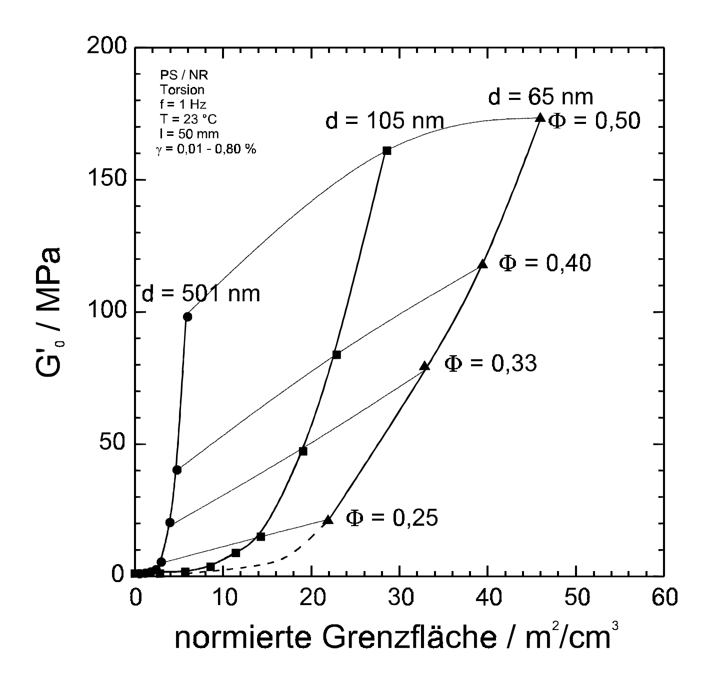


Abb. 111: Dynamischer Speichermodul (Torsion) von PS-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisaten in Abhängikeit der normierten Phasengrenzfläche, Variation des Füllstoffvolumenbruchs und des Partikeldurchmessers.

Bei Verstärkungsmodellen, die auf deformationsinduzierten Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichten des Kautschuks basieren [177], ist die Phasengrenzfläche eine zentrale Einflußgröße. Da die physikalischen Eigenschaften jedoch nicht vollständig mit der Phasengrenzfläche korreliert werden können, bedeutet dieses, daß eine Kautschukadsorption auf der Füllstoffoberfläche bei der untersuchten Deformation nicht den Hauptbeitrag für die Verstärkung leistet, sondern statt dessen nur einen kleinen additiven

Teilbeitrag. In Kapitel 3.6.2.4 wird gezeigt, daß adsorptiv immobilisierter Kautschuk eine Zunahme des verstärkend wirksamen Füllstoffvolumens hervorruft.

3.6.2.3 Abhängigkeit der Verstärkung vom Interpartikelabstand

Nach Überlegungen von MEDALIA [178] wird ein verstärkendes Füllstoffnetzwerk durch adhäsive Bindungen zwischen den Partikeln des Füllstoffs aufgebaut. Da adhäsive Anziehungskräfte jedoch nur eine kurze Reichweite haben, und die Bindungskräfte zudem mit dem Abstand der Bindungspartner abnehmen, liegt es nahe, die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften gefüllter Vulkanisate vom Interpartikelabstand zu untersuchen. Eine Variation des Interpartikelabstands kann durch eine Variation des Füllstoffvolumenbruchs oder des Partikeldurchmessers erreicht werden.

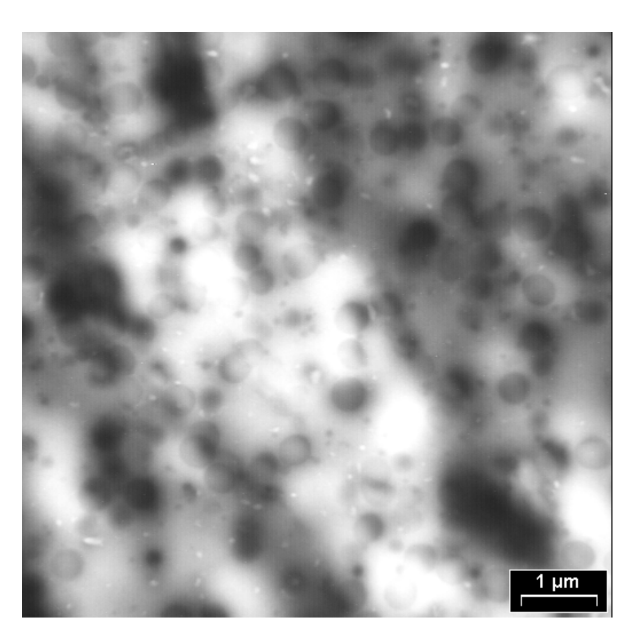


Abb. 112: TEM-Aufnahme des Dünnschnitts eines Br-BR-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisats (Φ = 0,33; d = 400 nm).

Elektronenmikroskopische Aufnahmen gefüllter Vulkanisate zeigen, daß bei einem mittleren Füllstoffvolumenbruch die Partikel zufällig verteilt sind und der Interpartikelabstand einer Abstandsverteilung unterliegt (Abb. 112[*]). Eine direkte Messung des Interpartikelabstands ist jedoch mit bildgebenden Verfahren nicht möglich, da die Aufnahmen der betrachteten Dünnschnitte nur in zwei Dimensionen den nächsten Partikel zeigen. Zudem zeigt das Bild nicht den tatsächlichen Interpartikelabstand, wenn kleine Partikel im Dünnschnitt versetzt übereinander liegen oder große Partikel zerschnitten vorliegen. Der Interpartikelabstand kann aber unter Zuhilfenahme verschiedener Modelle berechnet werden. Diese Modelle beruhen auf einer gedachten Anordnung gleich großer, kugelförmiger Partikel auf definierten Plätzen eines dreidimensionalen Gitters. Der Nachteil solcher Modellgitter besteht darin, daß sie nicht die reale Anordnung der Partikel abbilden können und die Koordinationszahl der Partikel (Anzahl der nächsten Nachbarn) durch die geometrischen Eigenschaften der Gitter eingeschränkt sein kann. Neben einer übersicht-

* Zur Beurteilung der Füllstoffverteilung wird wegen des besseren Kontrasts zwischen dem Kautschuk und dem Mikrogel ein bromierters BR-Mikrogel (Br-BR) eingesetzt.

lichen geometrischen Struktur besteht allerdings der Vorteil eines Modellgitters darin, daß sich Gitter konstruieren lassen, in denen der Abstand jedes Partikels zu seinen nächsten Nachbarn keiner Abstandsverteilung unterliegt. Hierdurch ergibt sich eine leichte Berechnung des Interpartikelabstands.

Zur Berechnung des Interpartikelabstands können verschiedene Modellgitter verwendet werden. Diese unterscheiden sich außer in der Symmetrie (trigonal, kubisch, hexagonal, etc.) auch im maximalen Volumenbruch Φ_{max}, der erreicht wird, wenn die nächsten Nachbarn in Kontakt treten. Bei der Volumenbruchvariation des Füllstoffs werden im Rahmen dieser Arbeit Volumenbrüche von maximal $\Phi = 0,50$ eingestellt, so daß nur Modellgitter verwendet werden können, die mindestens einen maximalen Volumenbruch von $\Phi_{max} \geq 0,50$ aufweisen. Diese Voraussetzung erfüllt ein kubisch primitives, ein kubisch innenzentriertes und ein kubisch flächenzentriertes Gitter (Tab. 10).

Tab. 10: Typen der Modellgitter und ihre Randparameter in Verbindung mit dem berechneten minimalen Interpartikelabstand PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate (Φ 0,50 u. d = 65 nm).

Typ	Φ_{max} [179]	Interpartikelabstand s	s_{min} / [nm]
kubisch primitiv	0,52	$s = 2r\,[(\pi/6\Phi)^{1/3} - 1]$	1,0
kubisch innenzentriert	0,68	$s = r\,[(3)^{1/2}\,(\pi/3\Phi)^{1/3} - 2]$	7,1
kubisch flächenzentriert ≡ kubisch dicht	0,74	$s = r\,[(2)^{1/2}\,(2\pi/3\Phi)^{1/3} - 2]$	9,1
hexagonal dicht	0,74	$s = r\,[(2)^{1/2}\,(2\pi/3\Phi)^{1/3} - 2]$	9,1

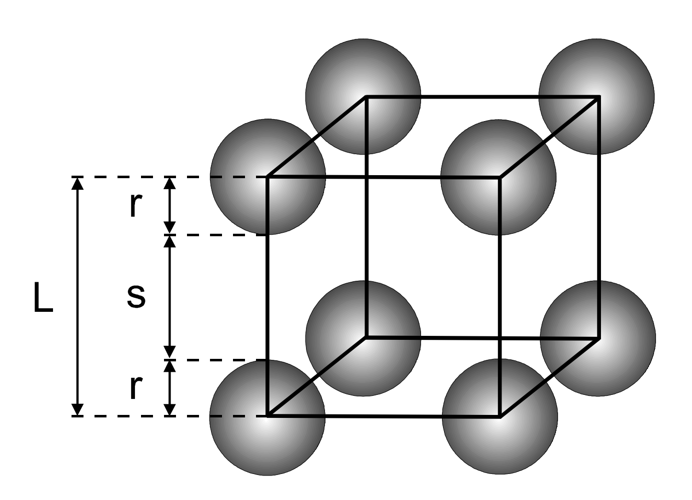


Abb. 113: Elementarzelle des kubisch primitiven Gitters.

Bei einer dichtesten Packung der Kugeln in einem hexagonalen Gitter entspricht die Nahordnung der nächsten Nachbarn der Anordnung im kubisch flächenzentrierten Gitter, so daß mit beiden Gittern identische Kugelabstände berechnet werden [179]. Abbildung 113 zeigt die Elementarzelle (kleinste Wiederholungseinheit) eines kubisch primitiven Gitters. Verschiedene Volumenbrüche ergeben sich durch eine symmetrische Stauchung oder Weitung der Elementarzelle parallel ihrer Kanten. Der Interpartikel-

abstand s ist vom Partikelradius r und vom Füllstoffvolumenbruch Φ entsprechend der in Tabelle 10 genannten Gleichungen abhängig (Herleitung Kap. 6.1).

Die Bestimmung des Interpartikelabstands wird mit eigenen PS-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisaten (SMR CV50) und mit BR-Mikrogel-gefüllten SBR-Vulkanisaten (SBR (14;24)) von VIEWEG [171] mit den in Tabelle 9 genannten Daten durchgeführt. Bei der Berechnung des Füllstoffvolumenbruchs werden in beiden Systemen keine Vulkanisationschemikalien berücksichtigt, und es wird angenommen, daß die Dichte der Mikrogele und Kautschuke $\rho = 1\ g / cm^3$ beträgt. Bei einer Auftragung der gemessenen Speichermoduli gegen den berechneten Interpartikelabstand fallen die Punkte der Wertepaare für alle eingestellten Partikeldurchmesser und Füllstoffvolumenbrüche in einem Kurvenzug zusammen, wenn das kubisch primitive Gittermodell zur Berechnung verwendet wird (Abb. 114 u. 115). Aus der guten Korrelation zwischen den physikalischen Eigenschaften und dem berechneten Interpartikelabstand läßt sich folgern, daß die abstandsabhängige Bildung adhäsiver Partikel-Partikel-Bindungen zu einem Füllstoffnetzwerk führt, das die Verstärkung der Elastomere hervorruft. Es handelt sich hierbei allerdings um einen indirekten Beweis, da die Partikel in realen Vulkanisaten keine kubisch primitive Ordnung aufweisen.

Ein Vergleich der Abbildungen 114 und 115 zeigt, daß die Verwendung von BR-Mikrogel zu einem geringeren Modul der Vulkanisate führt als dieses bei einem Einsatz von PS-Mikrogel der Fall ist. Das BR-Mikrogel ist wegen seiner vergleichsweise geringen Vernetzung (4 Gew. % DCP) partiell ein kautschukelastischer Füllstoff ($T_g^{DMTA} \cong 100$ °C [171]), dessen verstärkende Wirkung auch vom Vernetzungsgrad abhängig ist (Kap. 3.7.2.1).

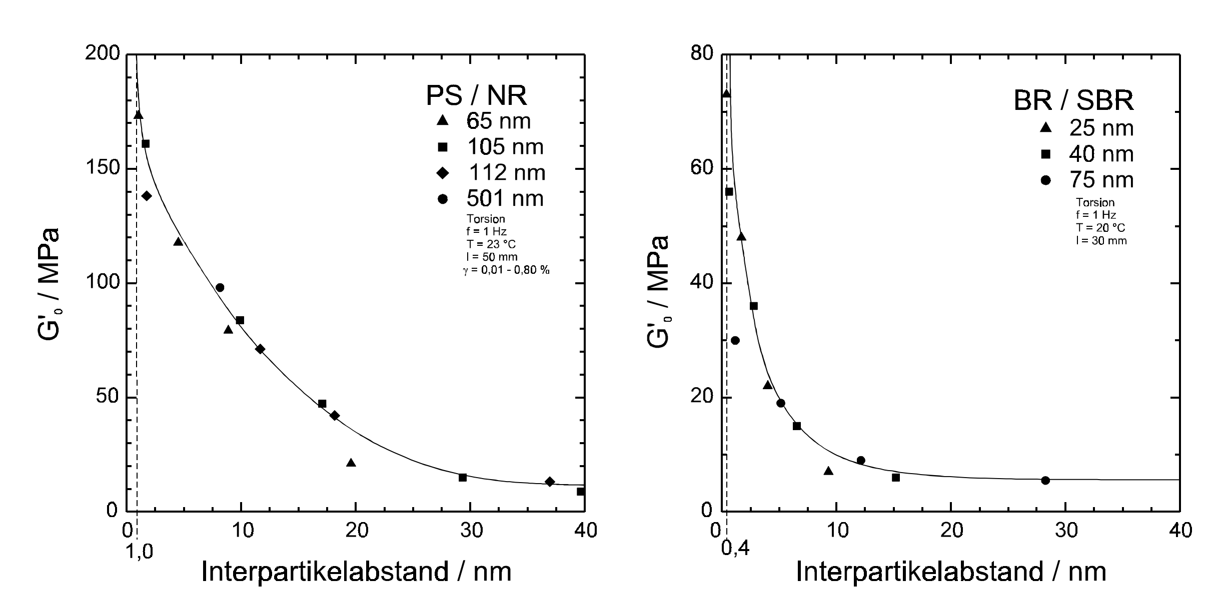


Abb. 114: Dynamischer Speichermodul (Torsion) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des berechneten Interpartikelabstands (kubisch primitives Gitter).

Abb. 115: Dynamischer Speichermodul (Torsion) BR-Mikrogel-gefüllter SBR-Vulkanisate [171] in Abhängigkeit des berechneten Interpartikelabstands (kubisch primitives Gitter).

Bei der Diskussion der berechneten Interpartikelabstände muß bedacht werden, daß diese Werte nicht den wahren Interpartikelabstand angeben, sondern statt dessen vom maximalen Volumenbruch des Modellgitters abhängen. Es errechnen sich deshalb größere Interpartikelabstände, wenn Φ_{max} ansteigt (Tab. 10). Wegen des Φ_{max}-Werts des kubisch primitven Gitters von 0,52 ergibt sich per Definition der Kontakt aller Nachbarpartikel (s = 0 nm) bei einem eingestellten Volumenbruch von $\Phi = 0,52$. Da die Partikel in einem realen Vulkanisat jedoch einer zufälligen räumlichen Verteilung unterliegen, die einen größeren Füllstoffvolumenbruch zuläßt als das Modellgitter, ist vermutlich bei einem Füllstoffvolumenbruch von $\Phi = 0,52$ der Interpartikelabstand nicht zu allen nächsten Nachbarn null. Wird der Interpartikelabstand mit dem kubisch flächenzentrierten oder kubisch innenzentrierten Modellgitter berechnet, so fallen die Daten aller Vulkanisate nur mit einer breiten Streuung in einem Kurvenzug zusammen (Kap. 6.1). Daraus folgt, daß diese Modelle weniger gut geeignet sind, den Interpartikelabstand physikalisch sinnvoll zu beschreiben.

Bei einem Volumenbruch von $\Phi = 0,50$ ergibt sich im PS-Mikrogel/NR-System für einen Partikeldurchmesser von 65 nm ein minimaler Interpartikelabstand von 1,0 nm, wenn das kubisch primitive Modellgitter verwendet wird (Abb. 114, gestrichelte Linie). Im BR-Mikrogel/SBR-System wird wegen des geringeren Partikeldurchmessers von 25 nm sogar ein Interpartikelabstand von nur 0,4 nm berechnet. Die berechneten Interpartikelabstände sind, übertragen auf reale Vulkanisate, als mittlere Abstände zu den nächsten, umgebenden Partikeln aufzufassen und stimmen von der Größenordnung mit den Bindungslängen von VAN-DER-WAALS-Bindungen überein. VAN-DER-WAALS-Bindungen besitzen nach einer Abschätzung von LIN [180] und KRAUS [181] eine Bindungslänge von circa 0,3 nm (Minimum der Potentialkurve), wegen der Abhängigkeit des Anziehungspotentials vom Abstand der Partner ($V \sim - r^{-6}$) ist die Reichweite anziehender Kräfte jedoch größer. Abweichend vom kubisch primitiven Modellgitter, in dem jeder Partikel sechs nächste Nachbarpartikel mit gleichem Abstand koordiniert, reicht zur Bildung eines realen Partikelnetzwerks der Kontakt zu zwei bis drei Nachbarpartikeln aus. Entsprechend einer Abstandsverteilung der Partikel in Vulkanisaten können somit auch kleinere Interpartikelabstände (neben größeren) realisiert werden.

In den Abbildungen 114 und 115 kann neben dem minimalen Interpartikelabstand s_{min} auch der maximale Interpartikelabstand abgelesen werden. Der Interpartikelabstand ist vor allem von physikalischem Interesse, da die geringen s_{min}-Werte beweisen, daß die Interpartikelbindungen im Füllstoffnetzwerk durch VAN-DER-WAALS-Bindungen hervorgerufen werden können. Die Kenntnis des maximalen Interpartikelabstands ist dagegen von technologischem Nutzen, weil mit ihm die Füllstoffmenge berechnet werden kann, ab der eine nennenswerte Verstärkung erzielt wird. Bei Interpartikelabständen von mehr als 30 nm (PS/NR) und von mehr als 15 nm (BR/SBR) wird nur noch eine hydrodynamische Verstärkung durch die separiert vorliegenden Partikel beobachtet.

WANG, WOLFF und TAN [182] können durch eine gute Korrelation zwischen dem Interaggregatabstand und dem Verlustfaktor von Ruß-gefüllten Vulkanisaten die mikrogelbasierte Korrelation zwischen physikalischen Vulkanisateigenschaften und dem Interpartikelabstand bestätigen. Zur Bestimmung des Interaggregatabstands wählen die

Autoren ein Gittermodell, das etwa dem kubisch innenzentrierten Gitter entspricht. Eine Abschätzung des Aggregatdurchmessers wird von ihnen mit der DBP-Zahl und einigen weiteren Näherungen durchgeführt. Für einen nicht genannten Füllstoffvolumenbruch und nicht genannten Rußtyp ergibt sich bei ihnen ein minimaler Interaggregatabstand von 10 nm. Dieser Wert stimmt in etwa mit dem minimalen Interpartikelabstand Mikrogel-gefüllter Vulkanisate überein, wenn dieser mit dem gleichen Modellgitter berechnet wird. Hieraus ergibt sich, daß die Partikel-Partikel-Wechselwirkung bei Ruß und Kieselsäure dem selben Abstandsregime unterliegt und demzufolge der gleiche Verstärkungsmechanismus vorliegt.

Aus den berechneten Interpartikelabständen läßt sich ableiten, daß in hoch gefüllten Vulkanisaten aus geometrischen Gründen adhäsive Interpartikelkontakte auftreten müssen. Die gute Korrelation zwischen den gemessenen Moduli und den berechneten Interpartikelabständen ergibt zudem, daß die Ausbildung eines Partikelnetzwerks modellhaft mit einem kubisch primitven Modellgitter beschrieben werden kann. Dieses Modellgitter kann allerdings nicht die reale räumliche Anordnung der Partikel und die Koordination der nächsten Partikel wiedergeben, so daß das Füllstoffnetzwerk mit diesem Modell nur indirekt nachgewiesen werden kann.

3.6.2.4 Abhängigkeit der Verstärkung vom Volumenbruch des Füllstoffs

In Kapitel 3.5 wird dargelegt, daß die beobachtete Verstärkung eines Füllstoffs auch von der Wahl der Polymermatrix abhängig ist. Bei Füllstoff-Kautschuk-Paaren mit einer guten Wechselwirkung wird neben einer größeren Verstärkung auch ein Anstieg der Glasübergangstemperatur des Kautschuks beobachtet. Beide Effekte können entsprechend Abbildung 116 auf eine adsorptive Immobilisierung einer Kautschukschicht zurückgeführt werden. In Kieselsäure/NBR-Systemen, die H-Brückenbindungen ausbilden können, kann der Anstieg der Glasübergangstemperatur bis zu 3 °C betragen. Bei Verwendung von PS- und BR-Mikrogel sowie von Ruß fällt der beobachtete Anstieg der Glasübergangstemperatur um 1 °C geringer aus, da diese Füllstoffe keine H-Brückenbindungen bilden.

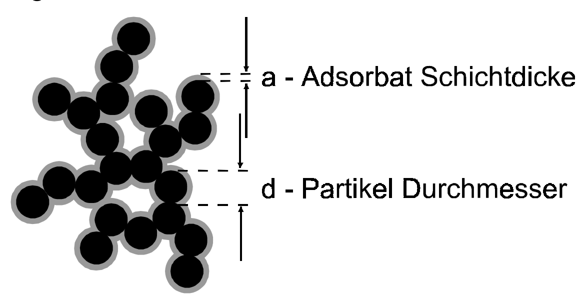


Abb. 116: Füllstoffnetzwerk mit Kautschukadsorbat.

Wegen ihrer kugelförmigen Gestalt und ihres leicht meßbaren Durchmessers (Kap 3.6.2.1) kann bei den Mikrogelen eine einfache Volumenberechnung definierter Adsorbatschichten in Abhängigkeit des Partikelradius r durchgeführt werden. Mit dem Verhältnis des Gesamtvolumens V_{ges} (Partikelvolumen plus Adsorbatvolumen) zum Partikelvolumen V_P (Gl. 20) wird dann der effektiv wirksame Füllstoffvolumenbruch Φ_{eff} (Gl. 21) berechnet. Im Kontaktbereich zweier Partikel verdrängter Kautschuk wird hierbei vernachlässigt.

$$X = \frac{V_{ges}}{V_P} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r+a)^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \left(1+\frac{a}{r}\right)^3 \qquad \text{(Gl. 20)}$$

$$\Phi_{eff} = X\,\Phi \qquad \text{(Gl. 21)}$$

Mit den bekannten Mikrogeldurchmessern (
Tab. 9) und Füllstoffvolumenbrüchen werden die effektiven Volumenbrüche für verschieden dicke Adsorbatschichten berechnet. Hierzu werden die im vorigen Abschnitt beschriebenen PS-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisate sowie BR-Mikrogel-gefüllten SBR-Vulkanisate von VIEWEG [171] verwendet. Bei einer Auftragung des gemessenen Moduls gegen den berechneten Füllstoffvolumenbruch zeigt sich, daß die Wertescharen von Mikrogelen, die verschiedene Durchmesser aufweisen, bei einem definierten, berechneten effektiven Füllstoffvolumenbruch zusammenfallen (Abb. 117 u. 118, gestrichelte Linie: Fit). Dieses erfolgt bei einer Schichtdicke des Adsorbats von 4,5 nm im PS/NR-System und von 2 nm im BR/SBR-System. Für das BR/SBR-System wird von VIEWEG [171, 183] bei einer ähnlichen Vorgehensweise eine Schichtdicke des Adsorbats von 1,5 nm bestimmt.

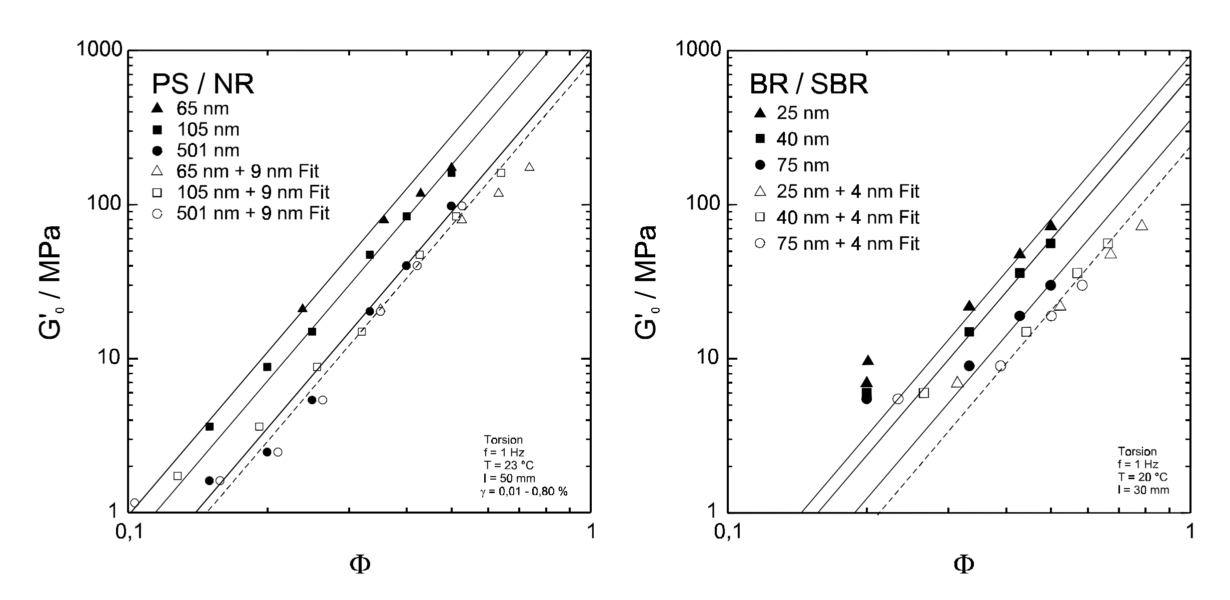


Abb. 117: Dynamischer Speichermodul (Torsion) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs bei Berechnung einer Adsorbatschicht.

Abb. 118: Dynamischer Speichermodul (Torsion) BR-Mikrogel-gefüllter SBR-Vulkanisate [171] in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs bei Berechnung einer Adsorbatschicht.

Bei Verwendung von PS-Mikrogel mit einem Durchmesser von 65 nm und einem Füllstoffvolumenbruch von $\Phi = 0{,}50$ weist das Adsorbat einen Volumenbruch von 0,24 auf. Der Einsatz von BR-Mikrogel mit einem Durchmesser von 25 nm und einem Füllstoffvolumenbruch von $\Phi = 0{,}50$ führt zu einem Adsorbatvolumenbruch von $\Phi = 0{,}29$. In den beiden beschriebenen Vulkanisaten beträgt der effektive Füllstoffvolumenbruch

somit $\Phi = 0,74$ beziehungsweise $\Phi = 0,79$. Durch die Kautschukadsorption wird das wirksame Füllstoffvolumen somit um bis zu 50 % gesteigert. In diesen Vulkanisaten sind aus Raumerfüllungsgründen alle Partikel in direktem Kontakt oder in Kontakt mit einer gemeinsamen Adsorbatschicht, da die Raumerfüllung des effektiven Füllstoffvolumens einer dichtesten Packung gleich großer Kugeln entspricht (Tab. 10).

Eine Betrachtung der Matrixkettendimensionen ergibt im Fall von 1,4-Poly(butadien) und 1,4-Poly(isopren) eine Länge der gestreckten Monomereinheiten von 0,44 nm sowie einen abgeschätzten Kettendurchmesser von 0,41 nm. Bei einem Vergleich dieser Werte mit der berechneten Schichtdicke des Adsorbats von 4,5 und 2 nm zeigt sich, daß die Adsorbatschicht aus 5 bis 11 Lagen adsorbierter Polymerketten besteht. Werden auch orthogonal zur Füllstoffoberfläche orientierte Kettensegmente in Betracht gezogen, so entspricht die Dicke der Adsorbatschicht der Länge von 5 bis 10 Monomereinheiten des Matrixkautschuks. Die Schichtdicke übersteigt die Reichweite der adsorbierenden VAN-DER-WAALS-Kräfte, so daß vermutlich ein Teil der immobilisierten Ketten von den ersten Adsorbatlagen auch durch Kettenverschlaufungen fixiert wird.

Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen von KAUFMANN et al. [184] zeigt ein Teil der Polymerphase (Adsorbat) Ruß-gefüllter BR-Mischungen lediglich die Mobilität (Spin-Spin-Relaxionszeit) des verglasten Polymers. Wegen des hohen Moduls des verglasten Immobilisats kann dieser Kautschukanteil hydrodynamisch verstärkend wirken und bei einem gemeinsamen Kontakt mit verschiedenen Partikeln möglicherweise Kraft übertragen. Nach der Berechnung von KAUFMANN et al. weist das Immobilisat eine Schichtdicke von 0,5 nm auf. Übereinstimmend hiermit weisen O'BRIEN et al. [185] mit der selben Technik Immobilisatdicken von 0,5 bis 1,9 nm für verschiedene Ruße und BR nach. Neben dem verglasten Immobilisat haftet auch nach einer Extraktion Kautschuk an dem untersuchten Ruß, der eine Kettenbeweglichkeit zwischen der Mobilität des reinen Kautschuks und der Mobilität des Immobilisats aufweist. Werte der Immobilisatschichtdicke, die per NMR bestimmt werden, dürfen deshalb nicht mit Werten verglichen werden, die gravimetrisch nach einer Extraktion bestimmt werden. Extraktiv bestimmte Gesamtadsorbatschichtdicken werden bei Ruß-gefüllten Kautschukmischungen mit 3 - 8 nm [185 - 187] angeben.

Bei einem Vergleich von PS- und BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten zeigen die BR-Mikrogel-Systeme die dünnere Adsorbatschicht. Dieses ist bei der ersten Betrachtung ein unerwartetes Ergebnis, da BR-Mikrogel durch eine Covulkanisation chemisch an den Kautschuk gebunden wird und chemische Bindungen die Kautschukimmobilisierung unterstützen sollten. Bei einer Abschätzung der chemisch gebundenen Butadieneinheiten des BR-Mikrogels unter Zugrundelegung einer mittleren Netzknotendichte von $\nu_e = 10^{-4}$ mol / cm^3 (CBS-beschleunigte S-Vulkanisation) ergibt sich, daß BR-Mikrogel mit einem Durchmesser von 100 nm in einer monomolekularen Schicht 155000 "Monomereinheiten" enthält, von denen lediglich 840 eine Schwefelnetzbrücke aufweisen. Die Mikrogeloberfläche ist durch den Mischprozeß jedoch vollständig mit Kautschuk benetzt, so daß die Anzahl der adsorptiven Kautschuk-Füllstoff-Kontakte in etwa der berechneten Anzahl an Monomereinheiten entspricht. Der Anteil der chemischen Bindungen ist gegenüber adsorptiven Bindungen somit äußerst gering, und die chemische Anbindung des Füllstoffs an die Kautschukmatrix kann in diesem Fall keinen nennenswerten Beitrag zur

Kautschukimmobilisierung leisten. (Die Situation ändert sich grundlegend, wenn die Füllstoffoberfläche eine dichteste Belegung mit vernetzungsreaktiven Gruppen aufweist (Kap 3.8). Diese können zum Beispiel durch eine Bromierung von Doppelbindungen des BR-Mikrogels oder eine Pfropfung von Bis[(triethoxy)propyl]tetrasulfan auf Kieselsäure erzeugt werden.) Der Unterschied der berechneten Schichtdicke des Adsorbats zwischen PS- und BR-Mikrogel kann mehrere Ursachen haben. Hierbei sind neben einer differierenden Probenpräparation und Mischungsrezeptierung vor allem die verschiedenen Matrixkautschuke und die Differenz der Partikelhärte zu nennen.

Die physikalischen Eigenschaften gefüllter Vulkanisate lassen sich für eine definierte Immobilisatschichtdicke mit dem effektiven Füllstoffvolumenbruch korrelieren. Hieraus könnte geschlossen werden, daß die Verstärkung von Elastomeren durch Füllstoffe allein auf der Adsorption des Kautschuks beruht. Dieses ist jedoch physikalisch nicht sinnvoll. Wird etwa die Deformationsabhängigkeit der Verstärkung mit einem Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht beschrieben [177], so müßten die physikalischen Eigenschaften eine Funktion der Phasengrenzfläche sein, da diese die Zahl der Kontaktplätze vorgibt. Tatsächlich ist diese Korrelation jedoch nicht möglich (Kap. 3.6.2.2). Hingegen wird durch die gute Korrelation zwischen den physikalischen Vulkanisateigenschaften und dem Interpartikelabstand sowie der hiervon unabhängigen Korrelation mit dem effektiven Füllstoffvolumenbruch das von MEDALIA [178] und PAYNE [71] entworfene Bild der additiven Verstärkung bestätigt (Abb. 7). Hiernach wirkt das effektive Volumen von separiert vorliegenden Partikeln hydrodynamisch verstärkend. Additiv hierzu tritt bei mittleren bis hohen Füllstoffvolumenbrüchen eine Verstärkung durch ein Füllstoffnetzwerk auf, das durch eine Adsorbatschicht gefestigt werden kann.

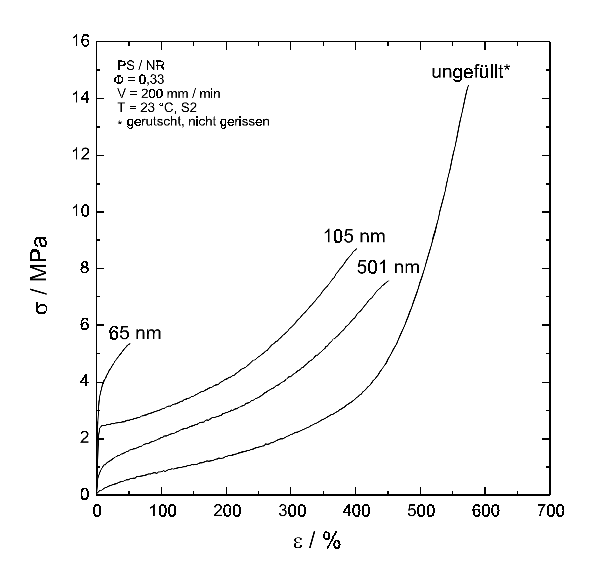


Abb. 119: Zugversuch an PS-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisaten, Variation des Partikeldurchmessers (Φ = 0,33).

Der erwünschte Anstieg des dynamischen Speichermoduls wird bei hohen Füllstoffvolumenbrüchen oder Partikeln mit geringem Durchmesser allerdings von einer Verschlechterung der Bruchspannungs- und Bruchdehnungswerte im Zugversuch begleitet (Abb. 119). Diese ergeben sich durch den verminderten Anteil des "freien" Kautschuks, der notwendig für die Kautschukelastizität des Materials ist. Untersuchungen von

BISCHOFF [14] zeigen, daß PS-Mikrogel-gefüllte NR- und SBR-Vulkanisate ein Maximum der Bruchspannung und Bruchdehnung bei einem Partikeldurchmesser von ungefähr 100 nm aufweisen. NR-Vulkanisate, die mit Partikeln dieses Durchmessers gefüllt sind, weisen ein Maximum der Bruchspannung, Bruchdehnung und Bruchenergie bei einem Füllstoffvolumenbruch von circa $\Phi = 0{,}15$ auf (Abb. 36 u. 37, Kap. 3.3.2).

3.7 Partikelhärte

3.7.1 Theoretische Aspekte der Vernetzung von Polydien-Latices

Der Begriff Mikrogel weist bereits auf die beiden wesentlichen Eigenschaften - eine geringe Größe und die Vernetzung - dieser Nanopartikel hin. Durch die Vernetzung wird die Gestalt der Partikel fixiert, so daß die Partikel in Lösungsmitteln (Extraktion, polymeranaloge Modifizierung) oder in der Hitze (Mischungsherstellung, Vulkanisation) unter Erhalt ihrer Form verarbeitet werden können. Mit Mikrogelpartikeln können hierdurch zweiphasige Vulkanisate hergestellt werden, deren definierte Phasenmorphologie während der Vulkanisation keiner Veränderung durch eine Koaleszenz der Polymerdomänen unterliegt.

Zur Untersuchung des Verstärkungsvermögens von Nanopartikeln in Abhängigkeit ihrer Härte werden Mikrogele auf Polydienbasis verwendet. Diese können mittels einer vernetzenden Emulsionspolymerisation oder durch eine Vernetzung des emulgierten Polymers nach einer Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Der Vorteil der letztgenannten Variante besteht darin, daß durch Teilung einer Latexcharge Mikrogele mit identischer Partikelgröße und chemischer Struktur aber variierendem Vernetzungsgrad synthetisiert werden können. Zur Vernetzung der Polydienlatices können flüssige oder wasserlösliche Peroxide, Schwefel-Beschleuniger-Systeme [188] oder energiereiche Strahlung eingesetzt werden [189, 190]. Da S-Netzbrücken thermisch aktivierten Umlagerungen unterliegen und eine Heißvulkanisation der Mikrogel-gefüllten Kautschukmischungen vorgenommen werden soll, werden im Rahmen dieser Arbeit Polydienmikrogele durch eine radikalische Vernetzung erzeugt. Bereits lange bekannt ist die von STEVENS [191] entdeckte radikalische Vernetzung von NR-Latex mit Benzoylperoxid. Bei dieser Reaktion initiieren Radikale nach einer thermolytischen Spaltung des Peroxids die Vernetzung des Naturkautschuks. Da eine Verdunstung des Wassers während der Vernetzung zu einer Koagulation des Latex führen würde, kann STEVENS die Reaktion wenig effizient nur bei 95 °C durchführen. Durch den Einsatz eines Autoklavs gelingt es STOTT [192] NR-Latex unter erhöhtem Druck bei Temperaturen von 137 - 167 °C mit Ditertiär-butylperoxid (DBP) zu vernetzen. DBP besitzt allerdings den Nachteil, daß eine merkliche Thermolyse bereits eintritt, ehe das Peroxid schmilzt (110 °C) und in die Kautschukmicellen diffundiert. Besser geeignet ist Dicumylperoxid (DCP, T_{Smp} = 39 °C), das eine leichte Dosierung des kristallinen Peroxids bei Raumtemperatur und lange Diffusionszeiten ohne Zersetzung bei 60 °C erlaubt. Bei der erstmalig durchgeführten Vernetzung von BR-Latex mit DCP [193] besteht allerdings das Ziel in der Herstellung von Tauchartikeln mit prevulkanisierten Latices. Die erhaltenen Mikrogele werden erst von BISCHOFF [14] als polymere Füllstoffe eingesetzt.

Untersuchungen des Reaktionsmechanismus der radikalischen Vernetzung von Polydienlatices sind nicht bekannt. Vielfach werden die einzelnen Polymertröpfchen der Kautschukemulsion als Mikroreaktoren betrachtet, in denen die Reaktion unabhängig vom umgebenden Medium (Wasser, Emulgator, Puffer) ist. Der thermisch induzierte Zerfall des DCP erfolgt unabhängig vom Kautschuk [194] homolytisch in einer Reaktion erster Ordnung [195]. Dabei entstehen Cumyloxyradikale, die in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen weiter zu Methylphenylketon und Methylradikalen zerfallen [196]. Beide Radikale können H-Atome der Kautschuk-α-Methylengruppen abstrahieren. Nach

Untersuchungen von HUMMEL et al. [197] entsteht in Gegenwart von Kautschuk Cumylalkohol* als Hauptprodukt; daneben wird Methylphenylketon, α-Methylstyrol und Methylcumylether** detektiert.

$$R\cdot \quad + \quad \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim \quad \longrightarrow \quad \sim \cdot CH-CH=CH-CH_2\sim \quad + \quad RH \qquad (1)$$

$$\sim \cdot CH-CH=CH-CH_2\sim \; + \; \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim \; + \; \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim \; + \; \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim \; \longrightarrow \qquad (2)$$

Schema 3: Initiierung (1) und Kettenwachstum (2) bei der radikalischen Vernetzung von Poly(butadien) mit Dicumylperoxid gemäß HUMMEL et al. [198].

Die Vernetzung des Poly(1,4-butadien)s wird dadurch gestartet, daß ein Radikal Wasserstoff von einer α-Methylengruppe abstrahiert (oder an eine Doppelbindung des Kautschuks addiert). Die hierbei entstehenden Polymerradikale können miteinander kombinieren oder aber durch eine wiederholte Addition an Doppelbindungen eine kurzkettige Polymerisation auslösen (Schema 3). Hierbei entsteht pro DCP-Molekül ein Netzknoten mit einer Funktionaliät von 18 - 30, was einer Polymerisation von jeweils 8 - 15 Doppelbindungen entspricht [196, 199, 200].

Die Wasserstoffabspaltung, Polymerisation und Kombination der Polymerradikale sind im Vergleich zur DCP-Homolyse schnell verlaufende Reaktionen, so daß die Homolyse als vorgelagerte Reaktion für die Vernetzung geschwindigkeitsbestimmend ist. Die radikalische Vernetzung ist ebenso wie der Zerfall des DCP, unabhängig vom verwendeten Kautschuk, eine Reaktion erster Ordnung [194].

Nach Untersuchungen von VAN DER HOFF [200] und HERGENROTHER [201] ist die Reaktivität der sterisch weniger gehinderten Vinylgruppen des Poly(1,2-butadien)s größer als die Reaktivität von 1,4-verknüpften Doppelbindungen. Es zeigt sich, daß die Vernetzungseffizienz [Umgesetzte Doppelbindungen / DCP-Molekül] des Poly(1,2-butadien)s von der Reaktionstemperatur, von der DCP-Dosierung und vom Vinylgehalt des Polymers abhängig ist [202, 203]. Im Fall von Poly(1,2-butadien) handelt es sich bei der α-Methylengruppe der Doppelbindung um ein tertiäres Kohlenstoffzentrum. Die im Vergleich zu Poly-(1,4-butadien) bessere Stabilisierung von Polymerradikalen, die nach einer Abstraktion eines Wasserstoffatoms von diesem Zentrum entstehen, kann möglicherweise den Me-

* α,α-Dimethylbenzylalkohol

** 2-Methoxy-2-phenyl-propan

chanismus der radikalischen Vernetzung beeinflussen. Nach der DCP-Vernetzung kann die Verringerung der Doppelbindungskonzentration IR-spektroskopisch nachgewiesen werden [199, 203], eine weitergehende Modifizierung der Polymere kann mit dieser Methode jedoch nicht nachgewiesen werden [204]. Wegen der allgemein hohen Reaktivität von Radikalen erfolgt ihre Umsetzung wenig selektiv, so daß neben den beschriebenen Verknüpfungsprodukten auch die Produkte von Kettenübertragungen und Abbruchreaktionen zu erwarten sind.

Bei der radikalischen Vernetzung von Poly(1,4-cis-isopren) wird entsprechend Schema 4 pro DCP-Molekül ein Netzknoten mit der Funktionalität 4 gebildet. Die bei dieser Vernetzung intermediär gebildeten Polyisoprenylradikale sind durch die σ-Donorwirkung der Methylgruppe stabilisiert. Gegenüber den Poly(butadien)ylradikalen in Schema 3 sind die Polyisoprenylradikale deshalb weniger reaktiv und weisen eine höhere Lebensdauer auf. Die radikalische Vernetzung des Poly(1,4-cis-isopren)s erfolgt deshalb durch die Kombination zweier Radikale und nicht durch eine Polymerisation von mehreren olefinischen Gruppen.

$$R\cdot + \sim CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2\sim \xrightarrow{-\,RH} \sim\!\cdot CH{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2\sim \;\rightleftharpoons\; \sim CH{=}C(CH_3){-}\cdot CH{-}CH_2\sim \qquad (1)$$

$$\sim C\cdot(-C(CH_3){=}HC{-}H_2C\sim) + \cdot C\sim(-C(CH_3){=}CH{-}CH_2\sim) \longrightarrow \sim C{-}C\sim \;(\text{mit } H_3C{-}C{=}HC{-}H_2C\sim \text{ und } C(CH_3){=}CH{-}CH_2\sim) \qquad (2)$$

Schema 4: Initiierung (1) und Kettenwachstum (2) bei der radikalischen Vernetzung von Poly(isopren) mit Dicumylperoxid gemäß HUMMEL [195].

Der Mechanismus der radikalischen Vernetzung von Copolymeren des 1,4-Butadiens und Acrylnitrils (NBR) ist bislang nicht geklärt. Da ein Teil dieses Moleküls strukturell dem Poly(butadien) entspricht, sollte die Vernetzung analog Schema 3 erfolgen. Untersuchungen von LOAN [194, 205] und anderen [206, 207] zeigen jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Vermutlich wird lediglich eine tetrafunktionale Netzbrücke pro DCP-Molekül gebildet. Für die Verringerung der Vernetzungseffizienz kann nicht, wie oftmals in der Literatur diskutiert, der induktive und mesomere Effekt der Nitrilgruppe verantwortlich sein, da die Verringerung der Vernetzungseffizienz auch in Gegenwart von chemisch nicht an das Polymer gebundenen Nitrilgruppen beobachtet wird. Auch ein verändertes Verhältnis der DCP-Spaltprodukte spricht für einen anderen Initiierungs- oder Reaktionsmechanismus in Gegenwart von Nitrilgruppen.

Für die Herstellung von Mikrogelen auf Basis von Polydienen ist die Verwendung von BR-Latices besonders günstig, da diese gegenüber NR- und NBR-Latices eine größere Ver-

netzungseffizienz aufweisen. Die Mikrogele können deshalb mit einer niedrigen Peroxid-dosierung hergestellt werden.

3.7.2 Untersuchung und Diskussion der Eigenschaften Mikrogel-gefüllter Vulkanisate

3.7.2.1 Vernetzung von BR-Mikrogel

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten BR-Latex handelt es sich um ein technisches Produkt, das eine Vielzahl nicht bekannter Substanzen (Emulgator, Puffer, Initiatorreste, Radikalfänger) enthält, die in den Mechanismus der Vernetzung eingreifen können. Aus Untersuchungen von ROSENGARTEN [208] mit einem ähnlichen Latex ist bekannt, daß die Vernetzungsausbeute bei 6,5 Netzknoten pro DCP-Molekül liegt und ein linearer Anstieg der Vernetzungsdichte mit der Peroxiddosierung resultiert (≤ 2 Gew. % DCP). Die geringe Vernetzungsausbeute im Vergleich zu reinem Kautschuk deutet auf die Gegenwart von Radikalfängern hin.

Zur Untersuchung des Verstärkungsvermögens von Mikrogelen ist die Kenntnis der Mikro-gelhärte notwendig. Die hierzu erforderlichen physikalische Messungen können an Prüfkörpern durchgeführt werden, die durch eine peroxidische Vulkanisation von gefälltem Latex hergestellt werden. Bei dem verwendeten BR-Latex ist es allerdings nicht möglich, den erhaltenen Kautschuk mechanisch mit DCP in einem Innenmischer oder auf einer Walze zu mischen. Der Latex ist offenbar bereits leicht vorvernetzt, und das krümelige Produkt kann nicht mit den genannten Mischaggregaten verarbeitet werden. Deshalb wird zur Herstellung der Prüfkörper die "Ballenware" eines emulsionspolymerisierten Kau-tschuks BR (19;0) mit gleicher Mikrostruktur verwendet. Die Härte der verwendeten Mikrogele wird dann ermittelt, indem Vulkanisate des "Ballenkautschuks" mit gleicher Glasübergangstemperatur (das heißt mit gleicher Vernetzungsdichte) hergestellt und ihre Härte gemessen wird. Auf einer kalten Walze werden hierzu mit extrahiertem und getrocknetem "Ballenkautschuk" Mischungen hergestellt, deren DCP-Gehalt* variiert. Die Härte und Glasübergangstemperatur wird dann in Abhängigkeit der DCP-Dosierung an Vulkanisaten dieser Mischungen bestimmt (Abb. 120).

Bei einer Vernetzung des "Ballenkautschuks" steigt die Glasübergangstemperatur und die Dichte der Vulkanisate bis zu einer Dosierung von 4 Gew. % DCP linear mit der DCP-Dosierung an. Hiermit in Einklang zeigt eine IR-spektroskopische Untersuchung eine lineare Abnahme des Doppelbindungsgehalts von BR-Latex bei gleicher DCP-Dosierung [209]. Bezugnehmend auf eine Bestimmung der Vernetzungsdichte in Abhängigkeit des Doppelbindungsgehalts [200] oder in Abhängigkeit der DCP-Dosierung [199] ergibt sich hieraus, daß die Netzknotendichte linear mit der DCP-Dosierung steigt. Oberhalb einer DCP-Dosierung von 4 Gew. % wird nur noch ein geringer Anstieg der Glasübergangs-temperatur und der Dichte beobachtet. Offensichtlich läßt die verringerte Kettenmobilität bei dieser Vernetzerdosierung eine weitergehende Vernetzung nur noch eingeschränkt zu, so daß bei einer hohen Peroxid-Dosierung die Vernetzungseffizienz sinkt [202].

---

* Da der Feststoffgehalt von Latices variiert, wird die Dosierung des DCP allgemein in Gewichts-prozenten angegeben, die auf den Kautschuk bezogen sind.

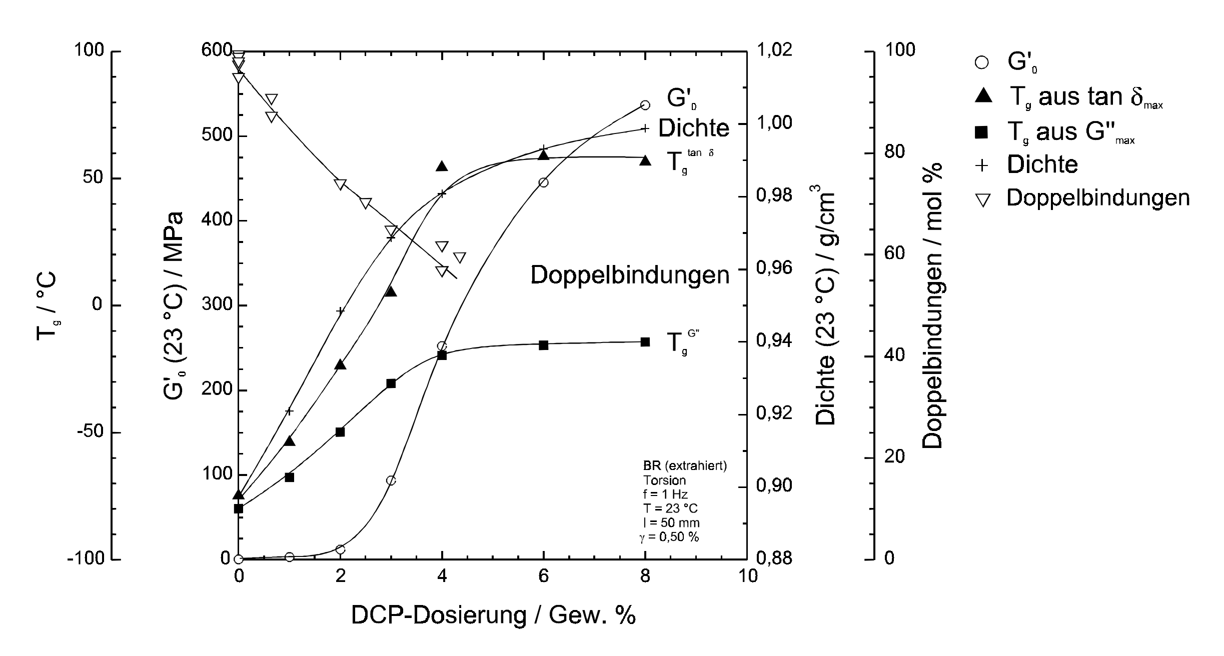


Abb. 120: Chemische und physikalische Eigenschaften (Torsion) von BR-Vulkanisaten sowie Doppelbindungsgehalt [209] von BR-Mikrogel in Abhängigkeit der DCP-Dosierung.

Der dynamische Speichermodul scheint in Abbildung 120 verzögert auf die DCP-Vernetzung anzusprechen. Bei einer Betrachtung der dynamischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 121) zeigt sich jedoch im gesamten untersuchten Temperaturbereich ein Anstieg des Speichermoduls durch die Vernetzung. Allerdings sprechen die G'_0-Werte besonders sensibel auf die Vernetzung an, wenn sich bei der betrachteten Temperatur der Glasübergang des Polymers vollzieht. Durch die DCP-Vernetzung wird der Glasübergang in den betrachteten Gebrauchstemperaturbereich (23 °C) verschoben. Dieses führt bei einer DCP-Dosierung von mehr als 2 Gew. % zu dem beobachteten, starken Anstieg der G'_0-Werte.

Die Glasübergangstemperatur des Polymers ergibt sich aus dem Temperaturwert des absoluten Verlustmodul- und Verlustfaktormaximums ($T_g^{G''}$ u. $T_g^{\tan\delta}$). Es werden temperaturabhängig um bis zu 70 °C höhere Glasübergangstemperaturen bestimmt, wenn der Verlustfaktor statt des Verlustmoduls verwendet wird (Abb. 120 u. 121). Als Zeichen einer inhomogen verlaufenden Vernetzung erfolgt der Glasübergang in einem weiten Temperaturbereich, und es ergeben sich ab einer DCP-Dosierung von 4 Gew. % bimodale Verlustmodul- und Verlustfaktorkurven. Bei hoher Vernetzerdosierung verbleiben neben den multifunktionellen Netzknoten offenbar gering vernetzte Bereiche, in denen die eingeschränkte Mobiliät der Polymerketten die weitere Vernetzung behindert.

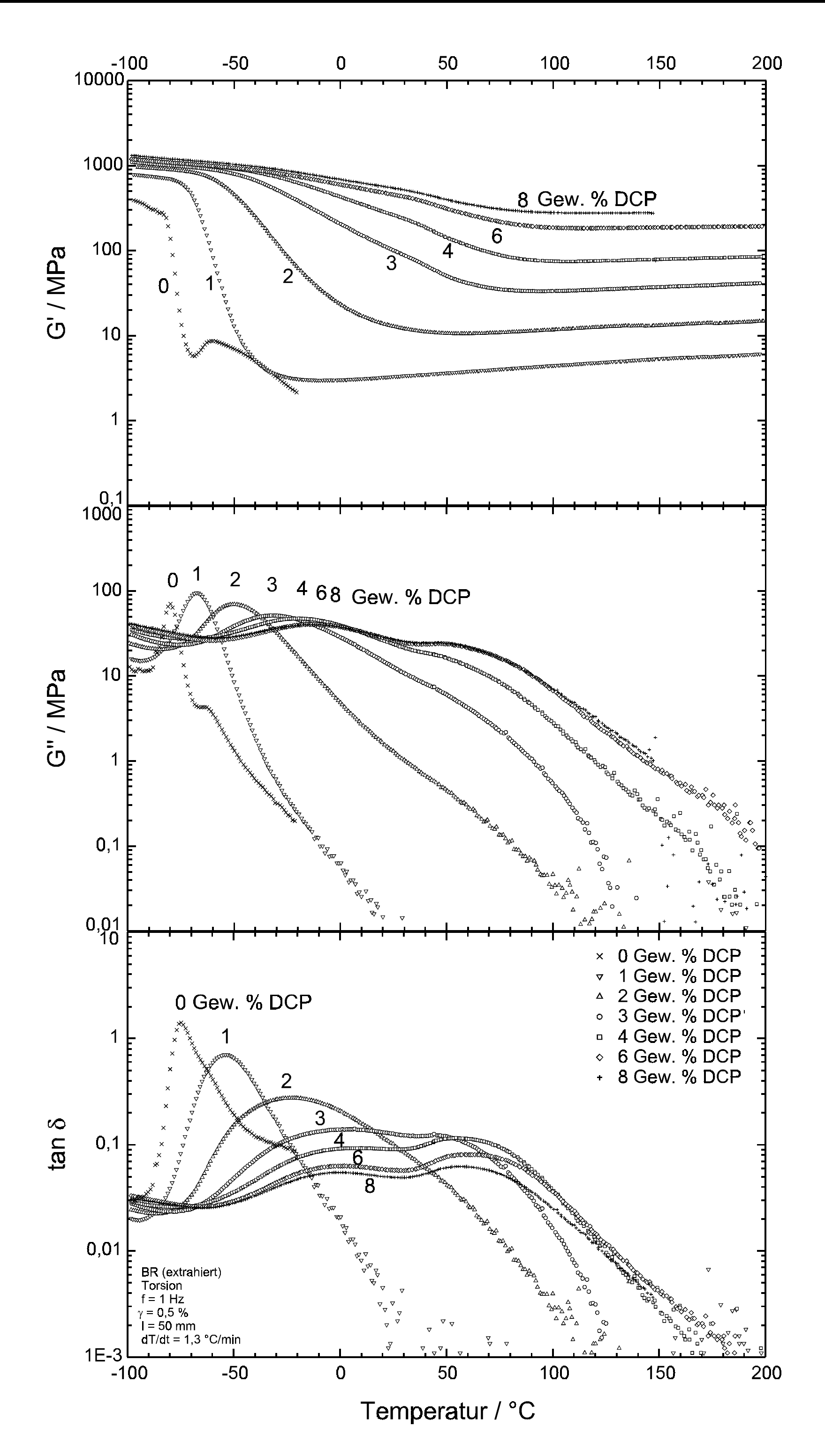


Abb. 121: Dynamische Eigenschaften (Torsion) von DCP vernetztem BR (19;0) in Abhängigkeit der Temperatur und der DCP-Dosierung.

Bei einer Auftragung der dynamischen Gebrauchstemperatureigenschaften (23 °C) gegen die Glasübergangstemperatur steigt der Speichermodul mit der Glasübergangstemperatur an und der Verlustfaktor sowie der Verlustmodul durchläuft ein Maximum, wenn der Glasübergang bei Gebrauchstemperatur erfolgt (Abb. 122). Die erzeugten Vulkanisate zeigen entropie- bis energieelastische Eigenschaften. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften gefüllter Vulkanisate durch die Wahl eines definiert vernetzten Mikrogels einzustellen. Die Dämpfung eines Vulkanisats kann beispielsweise

mit einem Mikrogel optimiert werden, dessen Glasübergang im Schwingungsspektrum bei der Frequenz der zu dämpfenden Schwingung erfolgt. Bei dieser Frequenz nimmt dann der Verlustmodul und der Verlustfaktor des Mikrogels, und damit auch des Vulkanisats, einen Maximalwert an. Da das Frequenzspektrum entsprechend des Frequenz-Temperatur-Superpositionsprinzips (WLF) von WILLIAMS, LANDEL und FERRY [210] direkt mit dem Temperaturspektrum verknüpft ist, kann der Abbildung 122 nach einer Umrechnung die hierzu optimale DCP-Dosierung entnommen werden.

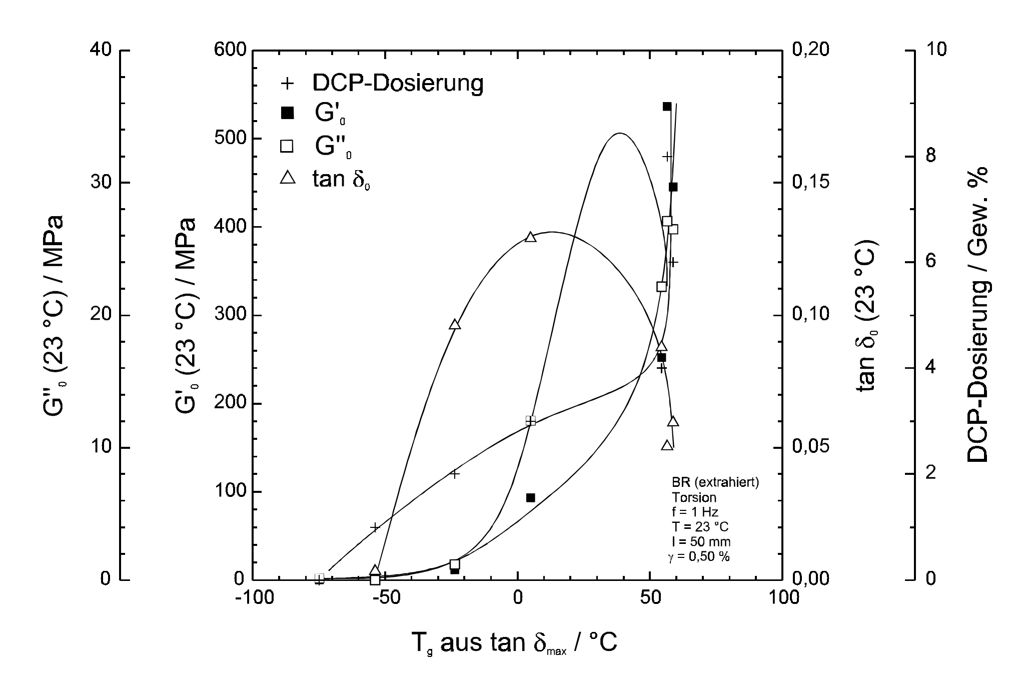


Abb. 122: Dynamische Eigenschaften (Torsion) von DCP vernetztem BR (19;0) in Abhängigkeit seiner Glasübergangstemperatur.

Alle BR-Mikrogele zeigen einen breiten und schlecht aufgelösten Glasübergang, der keine Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DSC zuläßt. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur von BR-Mikrogelen in Abhängigkeit der DCP-Dosierung wird deshalb mittels der Dynamisch-Mechanisch-Thermischen-Anaylse vorgenommen. In diesem Torsionsversuch kann die Glasübergangstemperatur des Mikrogels allerdings nicht direkt bestimmt werden. Die Bestimmung erfolgt statt dessen mit dem zweiten Verlustfaktormaximum BR-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate (SMR CV50) (Abb. 123).

Der Abbildung 123 kann entnommen werden, daß die dynamischen Eigenschaften Mikrogel-gefüllter Vulkanisate bei geringer Deformation im gummielastischen Bereich der Kautschukmatrix im wesentlichen von den Eigenschaften des Mikrogels bestimmt werden. Die Härte von BR-Mikrogel, das nur mit 1 Gew. % DCP vernetzt ist, entspricht der Härte der schwefelvernetzten NR-Matrix, so daß dieses Mikrogel nicht verstärkend wirkt. Bereits bei einer DCP-Dosierung von 2 Gew. % kann allerdings mit BR-Mikrogel eine nennenswerte Verstärkung erreicht werden.

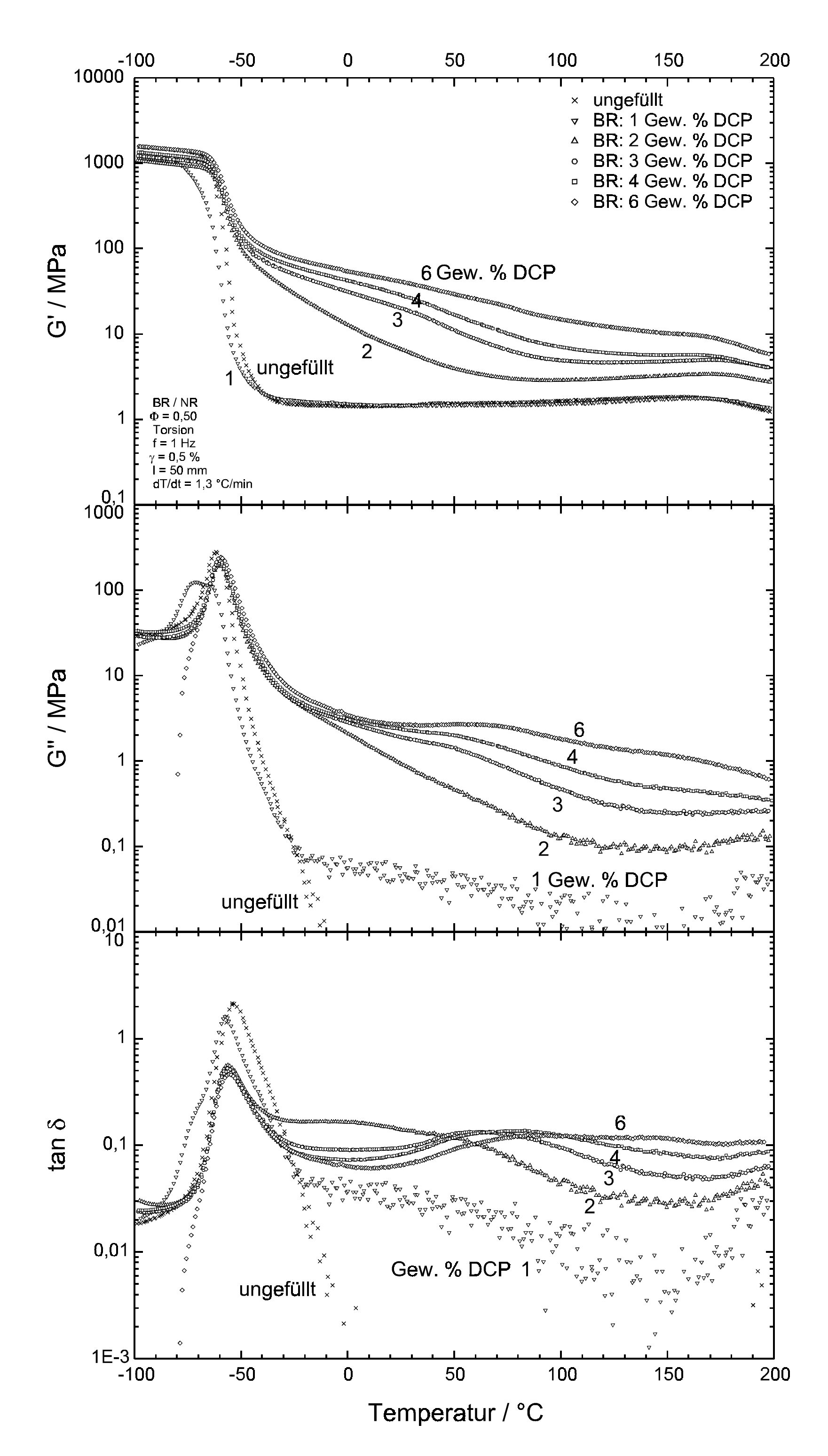


Abb. 123: Dynamische Eigenschaften (Torsion) BR-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Temperatur und der DCP-Dosierung des Mikrogels (Φ = 0,50).

Bei einer Auftragung der dynamischen Eigenschaften der gefüllten Vulkanisate gegen die Glasübergangstemperatur der verwendeten BR-Mikrogele ergibt sich, ebenso wie bei der Simulation der Mikrogeleigenschaften mit den "Ballenkautschukvulkanisaten" (Abb. 122), ein Anstieg des Speichermoduls mit der Glasübergangstemperatur sowie Maxima des Verlustmoduls und Verlustfaktors (Abb. 124). Bei geringer Deformation werden im Gebrauchstemperaturbereich (23 °C) die Eigenschaften des gefüllten Vulkanisats von den

Eigenschaften des Füllstoffs geprägt. Eine Verstärkung der gefüllten Vulkanisate wird nur mit harten Partikeln erreicht, die eine große Härtedifferenz zur weichen Kautschukmatrix aufweisen. Die Härte der Partikel ist eine vom Gebrauchstemperaturbereich abhängige Funktion ihrer Glasübergangstemperatur (Abb. 120). Partikel können als hart angesehen werden, wenn sich ihr Glasübergang weit oberhalb der Gebrauchstemperatur befindet. Aus dieser Beobachtung ergibt sich im Umkehrschluß, daß thermoplastische Polymere bei Gebrauchstemperatur nicht nennenswert mit polymeren Füllstoffen verstärkt werden können, weil zwischen der verglasten Polymermatrix und dem Mikrogel nahezu kein Härteunterschied besteht (siehe verglaster Bereich des NR in Abb. 123).

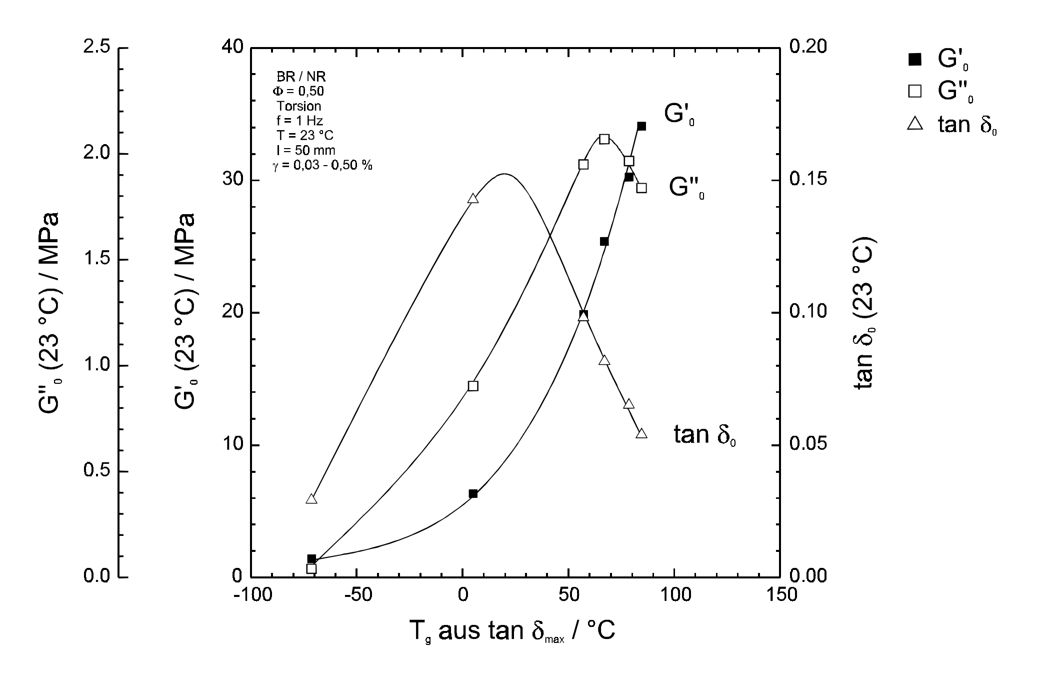


Abb. 124: Dynamische Eigenschaften (Torsion) BR-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur der Mikrogele (Φ = 0,50).

Bei gleicher DCP-Dosierung weisen BR-Mikrogele gegenüber den "Ballenkautschukvulkanisaten" eine etwas höhere Netzknotendichte auf, da sie eine höhere Glasübergangstemperatur besitzen. Dieser Effekt kann sich durch den vollständigen Sauerstoffausschluß und die hierdurch effizientere Vernetzung der Mikrogele im Autoklav gegenüber der Pressenvulkanisation des Ballenkautschuks ergeben. Da die Bestimmung der Glasübergangstemperatur an BR-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisaten erfolgt, kann die höhere Glasübergangstemperatur aber auch durch eine zusätzliche S-Vulkanisation des Mikrogels nach einer Migration der Vernetzungschemikalien aus der Kautschukmatrix hervorgerufen werden (Kap. 3.2.2.3).

Mit der Speichermodulkurve des "Ballenkautschuks" (Abb. 122) wird durch Extrapolation auf die gleiche Glasübergangstemperatur (d. h. den gleichen Vernetzungszustand) der Speichermodul der verwendeten BR-Mikrogele bestimmt. Bei einer Auftragung dieser Werte gegen den Speichermodul der BR-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisate zeigt sich, daß die Moduli der Komponenten nicht additiv zum Gesamtmodul beitragen (Abb. 125). Vulkanisate, die zur Hälfte Kautschuk und Mikrogel enthalten (Φ = 0,50) weisen einen G'_0-Wert von nur 5 % des G'_0-Werts des Mikrogels auf.

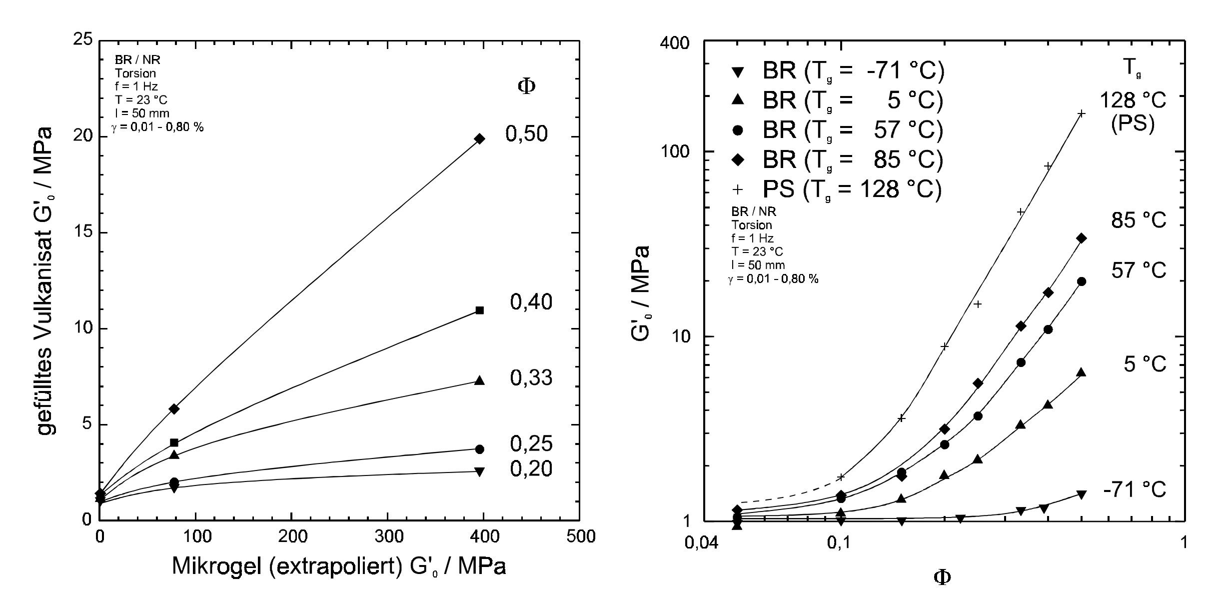


Abb. 125: Dynamischer Speichermodul (Torsion) BR-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des Speichermoduls (extrapoliert) und Volumenbruchs der Mikrogele.

Abb. 126: Dynamischer Speichermodul (Torsion) BR-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des Volumenbruchs und der Glasübergangstemperatur der Mikrogele.

Neben der beschriebenen Abhängigkeit der Vulkanisathärte von der Härte des Füllstoffs besteht zusätzlich eine Abhängigkeit vom Füllstoffvolumenbruch Φ (Abb. 126) entsprechend eines Potenzgesetzes (Gl. 4, Kap. 3.3.1.2).

$$G'_0 = k'\Phi^m \qquad \text{(Gl. 4)}$$

Entsprechend theoretischer Überlegungen von KLÜPPEL et al. (Kap. 3.3.1.2) weist der Exponent einen Wert von m = 3,5 auf. Der Vorfaktor k' entspricht dem Speichermodul der Partikel G'_P. Hiermit übereinstimmend steigt der Speichermodul der Mikrogel-gefüllten Vulkanisate an, wenn die Härte der Partikel (d. h. ihre Glasübergangstemperatur) ansteigt. In die Abbildung wurden Werte von PS-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten aufgenommen. Das verwendete PS-Mikrogel weist einen ähnlichen Partikeldurchmesser wie die BR-Mikrogele auf (PS: 104,8 nm, BR: 100,1 nm). Da das PS-Mikrogel eine deutlich größere Glasübergangstemperatur (128 °C) als die verwendeten BR-Mikrogele aufweist, stellt es den Grenzfall harter (duroplastischer) Partikel dar.

Neben einem Anstieg der Härte führt die radikalische Vernetzung von E-BR auch zur Umwandlung olefinischer Gruppen zu aliphatischen Netzknoten, die mit einer Abnahme des Mikrogel-Löslichkeitsparameters verbunden ist. Steigt hierdurch die Löslichkeitsparameterdifferenz zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk an, so führt dieses ebenso wie ein Anstieg der Mikrogelglasübergangstemperatur zu einer Zunahme des Speichermoduls der gefüllten Vulkanisate (Kap. 3.5.2.1). Die Verschlechterung der Verträglichkeit zwischen dem Mikrogel und dem Kautschuk bewirkt eine Verschiebung des Gelpunkts, so daß bei gleichem Füllstoffvolumenbruch wegen der stärkeren Agglomeration der Partikel ein höherer Speichermodul resultiert. Der Gelpunkt kann graphisch als Schnittpunkt einer

Geraden, die im Bereich hoher Volumenbrüche an die Kurven in Abbildung 126 angelegt wird, mit der x-Achse bestimmt werden. Bei den untersuchten BR-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisaten können die Beiträge zur Verstärkung, die aus der Zunahme der Partikelhärte und der Verschiebung des Gelpunkts resultieren, nicht getrennt werden. Es ist aber zu erkennen, daß die Partikelhärte den größeren Einfluß besitzt.

Wegen der Abhängigkeit dynamischer Eigenschaften von der Deformationsamplitude ändert sich mit der Deformation die Korrelation zwischen der Glasübergangstemperatur des Mikrogels und den dynamischen Vulkanisateigenschaften (Abb. 127). Diese Änderung tritt bei einer Scherung von 1 % ein. Oberhalb dieses Werts steigen die Moduli und der Verlustfaktor mit der Glasübergangstemperatur (Vernetzungsdichte) des verwendeten Mikrogels an (Abb. 128 - 130). Durch die Vernetzung des Mikrogels verschlechtert sich die Haftung zwischen Mikrogel und Kautschuk, da hierbei die Unverträglichkeit zunimmt und Doppelbindungen (bzw. allylische Protonen), die eine Covulkanisation zwischen Mikrogel und Kautschuk ermöglichen, vermindert werden. Partikel mit einer hohen Härte können zudem nur wenig deformiert werden, so daß bei einer Deformation des Vulkanisats eine Ablösung des Kautschuks vom Mikrogel erzwungen wird, die zu einer erhöhten Energiedissipation und dem beobachteten Anstieg des Verlustfaktors führen kann (Abb. 130).

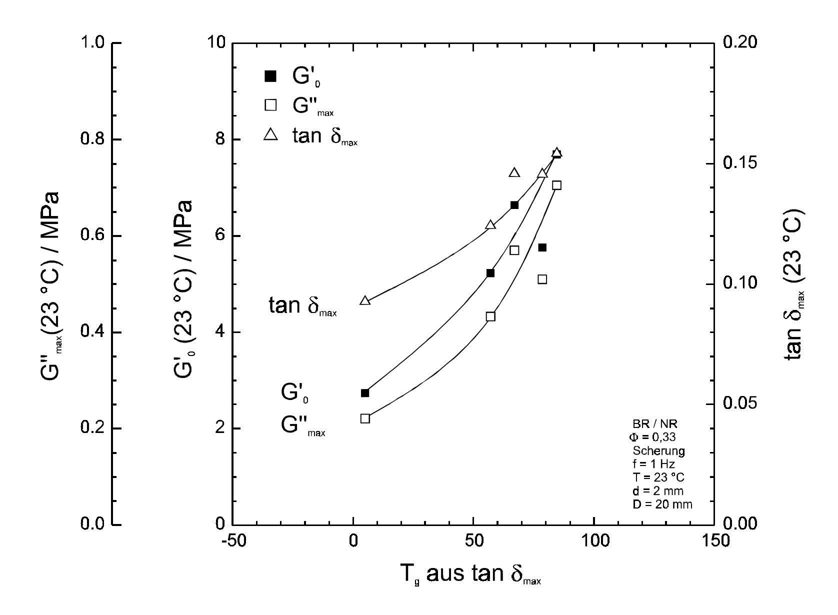


Abb. 127: Dynamische Eigenschaften (Scherung) BR-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur der Mikrogele (Φ = 0,33).

BISCHOFF [14] konnte in einer TEM-Untersuchung an uniaxial verstreckten und anschließend unterhalb der Kautschukglasübergangstemperatur kryofixierten NR-Vulkanisaten zeigen, daß die enthaltenen BR-Mikrogelpartikel, unabhängig von ihrer Vernetzungsdichte, nur bis zu einer Verformung von ε = 10 % gleichförmig mit der Kautschukmatrix gedehnt werden. Bei einer Verformung der Vulkanisate von mehr als ε = 10 % folgen hochvernetzte BR-Mikrogele (B), wegen der hohen Rückstellkräfte innerhalb der Partikel, nicht mehr linear der äußeren Deformation. Erst ein Spannungsanstieg, der durch die einsetzende Dehnungskristallisation der NR-Matrix bedingt wird ($\varepsilon \cong$ 300 %), führt zu einer weiteren Deformation der Partikel. Bei hochvernetztem BR-Mikrogel und

einer großen Deformation (ε = 500 %) wird schließlich eine Ablösung des Kautschuks von den Partikeln beobachtet. Die Ablösung des Kautschuks von starren und sphärischen Partikeln wird von GENT [211, 212] theoretisch vorhergesagt und mikroskopisch an Glaskugel (d = 1 mm) gefüllten Vulkanisaten nachgewiesen. Sie beruht auf einer Dehnungsdifferenz zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk in der Phasengrenze. Da Glaskugeln nicht deformiert werden können und sie nicht chemisch an den umgebenden Kautschuk gebunden sind, wird die Kautschukablösung bereits bei einer Vulkanisatdeformation von ε = 25 % beobachtet.

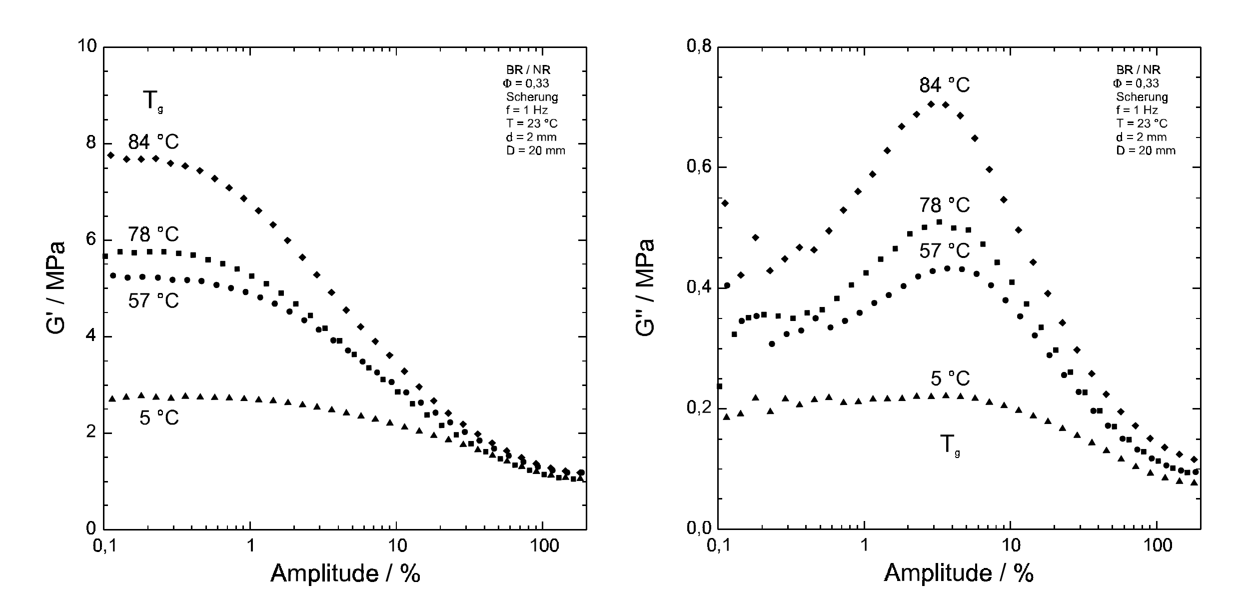


Abb. 128: Dynamischer Speichermodul (Scherung) BR-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Mikrogel-T_g (Φ = 0,33).

Abb. 129: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) BR-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Mikrogel-T_g (Φ = 0,33).

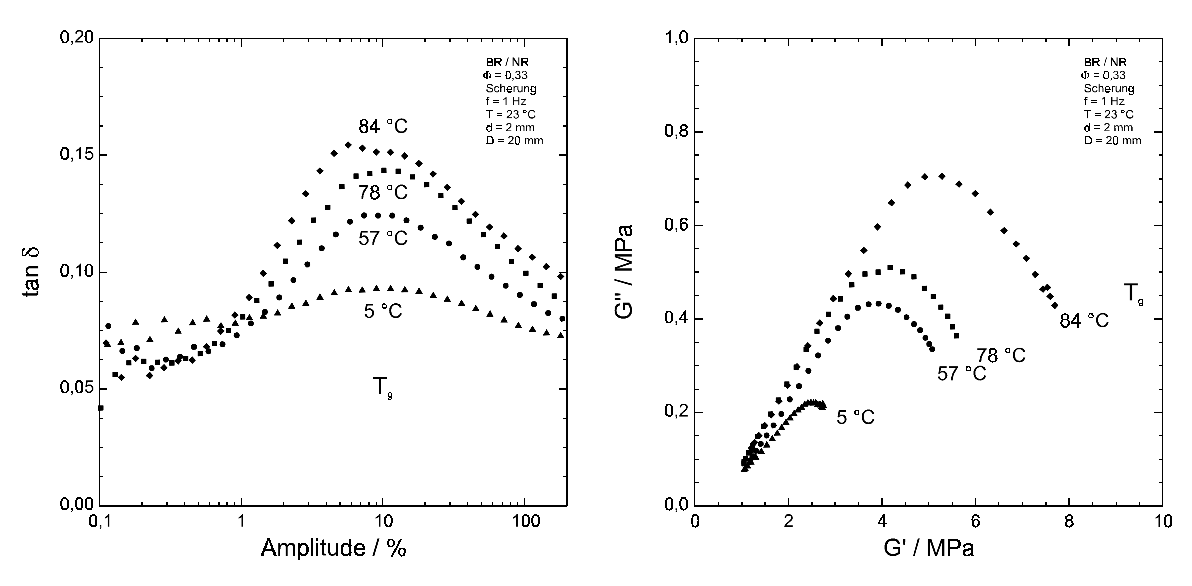


Abb. 130: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) BR-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Mikrogel-T_g (Φ = 0,33).

Abb. 131: Ergebnisse des dynamischen Scherversuchs in der COLE-COLE-Darstellung.

Die im Scherversuch beobachtete Amplitude des Verlustmodul- und des Verlustfaktormaximums beträgt unabhängig von der Mikrogelvernetzung 3 - 4 % (G''_{max}, Abb. 129) und 9 - 10 % ($\tan \delta_{max}$, Abb. 130). Dieses bedeutet, daß die Vernetzung des Mikrogels die Stärke der Partikel-Partikel-Wechselwirkung nur wenig beeinflußt, so daß die Zerstörung des Füllstoffnetzwerks bei allen BR-Mikrogelen bei der gleichen Deformation erfolgt. Die Vernetzung der Partikel kann den Abbau des Füllstoffnetzwerks zudem nicht beeinflussen, weil die vernetzungsbedingte Einschränkung der Partikeldehnung erst oberhalb einer Deformation von 10 % einsetzt.

Aus den Zugversuchsdaten ergibt sich in Übereinstimmung mit Abbildung 124 ein Anstieg des YOUNG-Moduls ($\varepsilon \leq 2$ %) mit der Glasübergangstemperatur (Vernetzung) des BR-Mikrogels (Abb. 132). Bei mittleren und hohen Verformungen kann, abgesehen von gering vernetztem BR-Mikrogel (V = 1 Gew. % DCP, T_g = -71 °C), kein markanter Unterschied zwischen verschieden vernetzten BR-Mikrogelen festgestellt werden. Elastomeres Mikrogel (weich: T_g = -71 °C) führt bis zu einer Dehnung von 200 % zu keinem Spannungsanstieg des gefüllten NR-Vulkanisats gegenüber dem ungefüllten Vulkanisat. Die schlechten Bruchspannungs- und Bruchdehnungswerte des erstgenannten sind wahrscheinlich auf die schlechten Brucheigenschaften des peroxidisch vernetzten BR zurückzuführen, die dazu führen, daß zuerst der Füllstoff reißt.

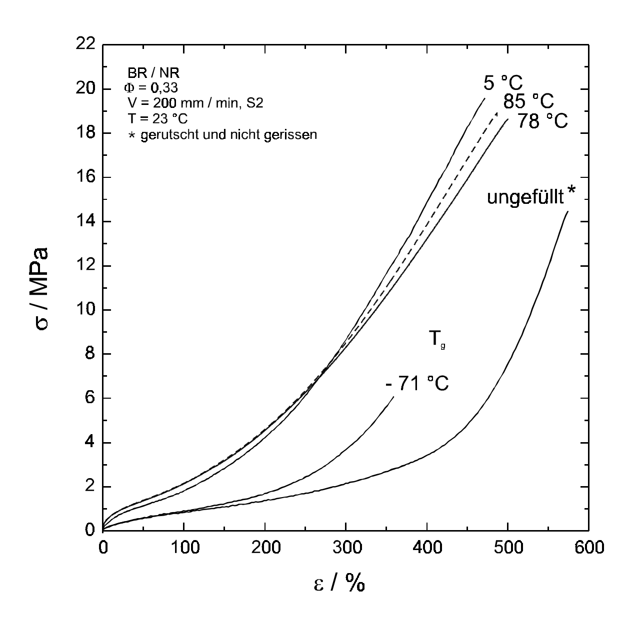


Abb. 132: Zugversuch an BR-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisaten (Φ = 0,33), Variation der Mikrogel-Glasübergangstemperatur.

3.7.2.2 Vernetzung von NBR-Mikrogel

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur der NBR-Mikrogele wird, zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit mit den Werten der BR-Mikrogele, auch an gefüllten NR-Vulkanisaten (Φ = 0,50) vorgenommen. Hierzu wird das zweite Verlustmodul- und Verlustfaktormaximum der Vulkanisate in der Dynamisch-Mechanisch-Thermischen Analyse (Abb. 134) ausgewertet (Abb. 133).

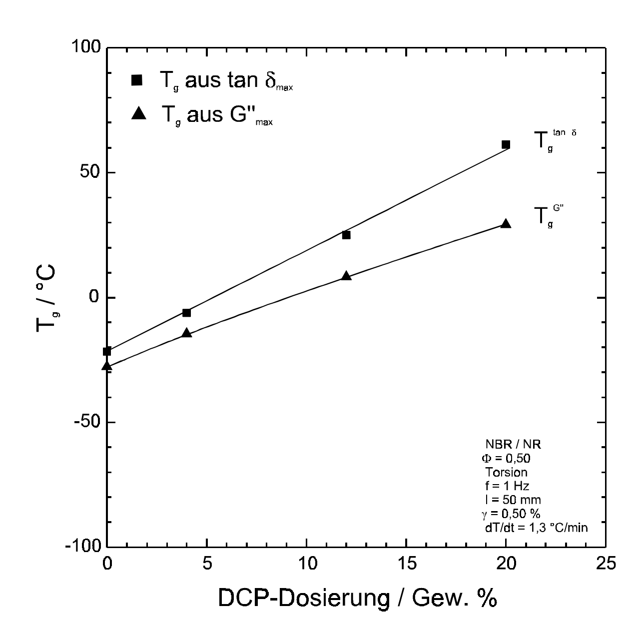


Abb. 133: NBR-Mikrogel-Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der DCP-Dosierung (Bestimmung an gefüllten NR-Vulkanisaten, Φ = 0,50).

Der im Vergleich zum BR-Mikrogel (Abb. 123) eng begrenzte Phasenübergang der NBR-Mikrogele (Abb. 134) weist auf ein einheitlicheres Vernetzungsprodukt des NBR-Mikrogels hin. Im Unterschied zur BR-Vernetzung entstehen keine Netzknoten, deren Funktionalität mit der Vernetzerdosierung und dem Umsatz variiert. Die Bildung tetrafunktioneller Netzknoten führt zu einem scharf aufgelösten Phasenübergang.

Als Folge der wenig effizienten, radikalischen Vernetzung von Acrylnitril-Butadien-Copolymeren (Kap. 3.7.1) wird bei einer üblichen Peroxid-Dosierung von 4 Gew. % DCP nur ein Anstieg der Glasübergangstemperatur von $\Delta T_g^{\tan\delta}$ = 15 °C detektiert (Abb. 133). Bei gleicher DCP-Dosierung wird hingegen eine Änderung der Glasübergangstemperatur von $\Delta T_g^{\tan\delta}$ = 153 °C bei der Vernetzung von BR-Latex und von $\Delta T_g^{\tan\delta}$ = 129 °C bei der Vernetzung von extrahiertem "E-BR-Ballenkautschuk" mit der gleichen Mikrostruktur beobachtet.

Sollen NBR-Mikrogelpartikel mit einem nennenswerten Verstärkungsvermögen (Härte) synthetisiert werden, so ist wegen der geringen Vernetzungseffizienz eine hohe DCP-Dosierung (> 4 Gew. % DCP) notwendig. Unter technologischen Gesichtspunkten ist der Einsatz großer Peroxidmengen aus Kosten- und Sicherheitsgründen jedoch nicht wünschenswert. Die Herstellung hochvernetzter NBR-Mikrogele sollte daher besser in einer einstufig ausgeführten, vernetzenden Terpolymerisation von Acrylnitril, 1,4-Butadien und einem vernetzenden Monomer erfolgen.

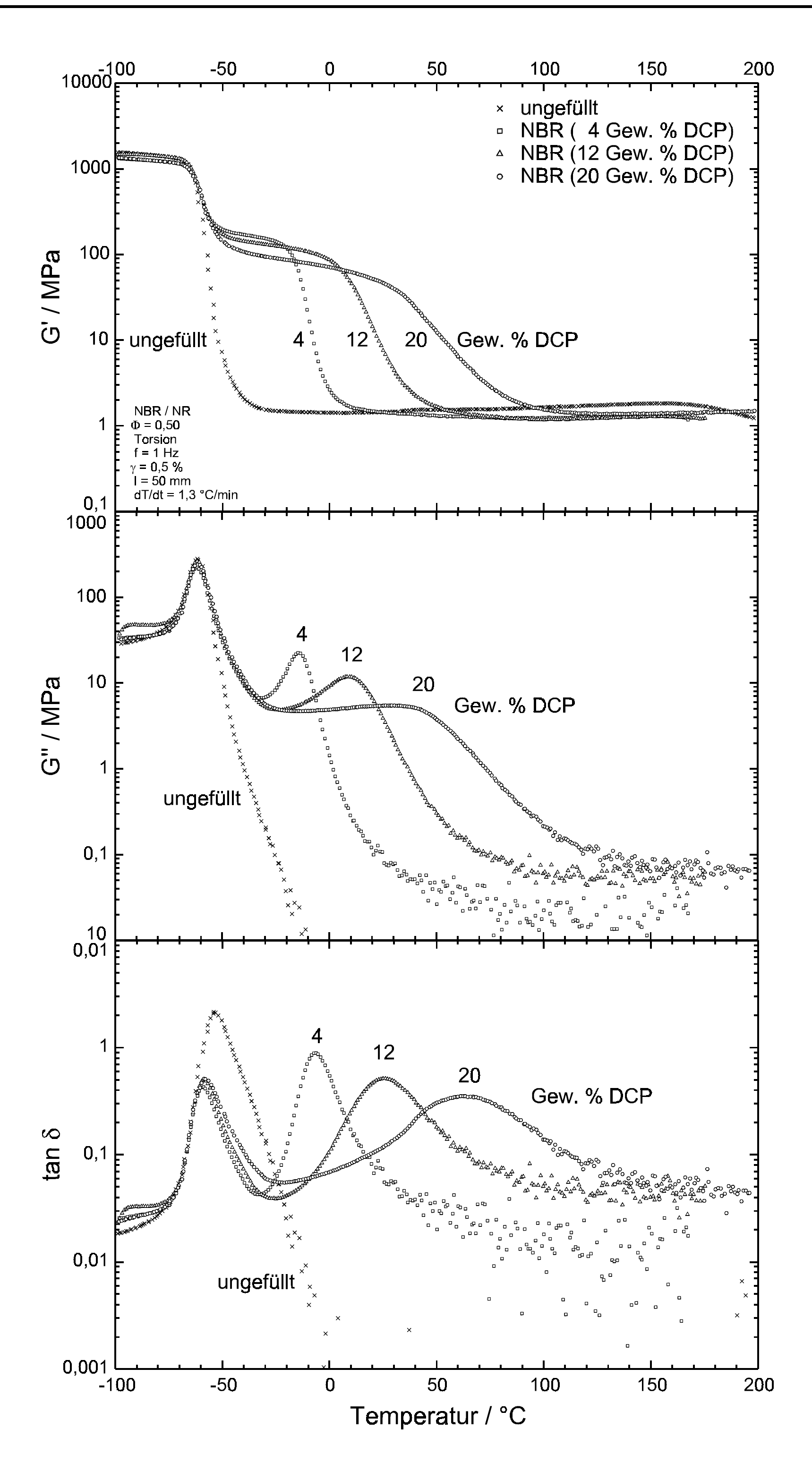


Abb. 134: Dynamische Eigenschaften von NBR-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisaten in Abhängigkeit der Temperatur und der DCP-Dosierung des Mikrogels (Φ = 0,50).

Die dynamischen Eigenschaften der NBR-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisate werden bei geringer Deformation ebenso von den Eigenschaften des Mikrogels geprägt, wie dieses bei Vulkanisaten der Fall ist, die BR-Mikrogel enthalten. Bei einer Auftragung der dynamischen Gebrauchstemperatureigenschaften gegen die Glasübergangstemperatur des Mikrogels zeigt sich, daß der Speichermodul mit der Glasübergangstemperatur ansteigt und der Verlustfaktor sowie der Verlustmodul ein Maximum durchläuft, wenn der

Glasübergang bei Gebrauchstemperatur erfolgt (Abb. 135). Da der Phasenübergang des Mikrogels nur in einem schmalen Temperaturintervall erfolgt, sind auch die beobachteten Maxima des Verlustmoduls und des Verlustfaktors schärfer ausgeprägt, und die Temperaturdifferenz zwischen den Maxima ist klein.

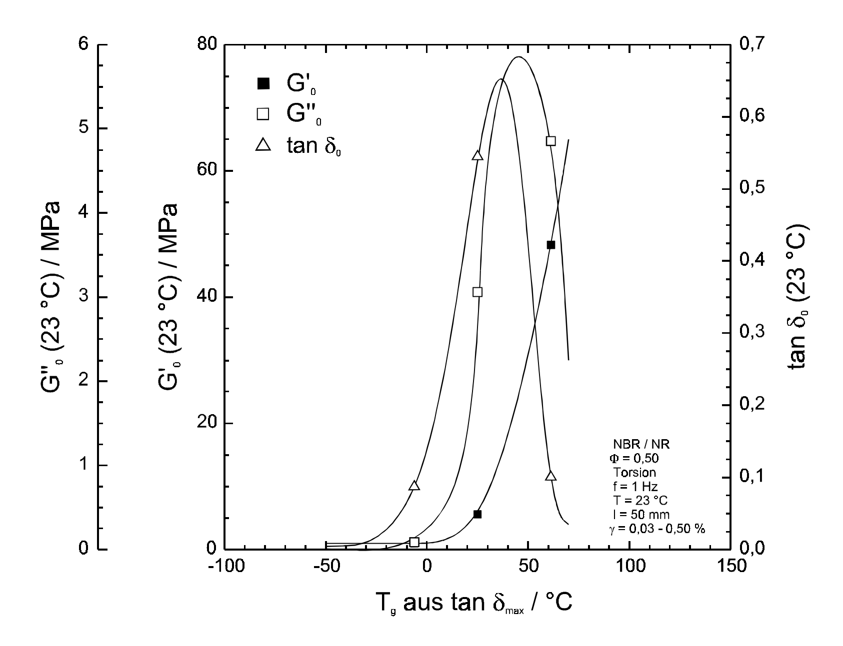


Abb. 135: Dynamische Eigenschaften (Torsion) NBR-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur des Mikrogels (Φ = 0,50).

Mit den Torsionsversuchen kann gezeigt werden, daß der vergleichsweise große Verlustfaktor eine vernetzungsabhängige Eigenschaft des Mikrogels ist. Bei einem Vergleich BR- und NBR-Mikrogel haltiger Vulkanisate sollten daher hohe tan δ_0-Werte nicht als Füllstoffnetzwerk "geringer Festigkeit" interpretiert werden. Weiterhin sollte berücksichtigt werden, daß diese Mikrogele bei gleicher Vernetzerdosierung eine abweichende Vernetzungsdichte und Netzknotenstruktur aufweisen.

Ein Vergleich der Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisate (Abb. 124 u. 135) zeigt, daß NBR-Mikrogel gegenüber BR-Mikrogel bei ähnlichem Partikeldurchmesser (BR: 100 nm, NBR: 121 nm) und ähnlicher Glasübergangstemperatur zu höheren Modul- und Verlustfaktorwerten führt. Dieses liegt zum einen daran, daß diese Werte in der BR-NBR-Kautschukreihe mit dem Acrylnitrilgehalt steigen. Das NBR-Mikrogel weist also größere Modul- und Verlustfaktorwerte als ein gleichvernetztes BR-Mikrogel auf. Zum anderen besteht zwischen dem NBR-Mikrogel und der NR-Matrix eine größere Unverträglichkeit, als dieses zwischen BR-Mikrogel und der NR-Matrix der Fall ist. Der Gelpunkt wird hierdurch im System NBR / NR zu einem niedrigen Füllstoffvolumenbruch verschoben, so daß das Füllstoffnetzwerk eher gebildet wird und dadurch ein höherer Wert des Speichermoduls resultiert (Kap. 3.5.2.1).

Die NBR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisate zeigen ebenso wie die BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisate eine Abhängigkeit des Speichermoduls vom Füllstoffvolumenbruch entsprechend einer Potenzfunktion, deren Exponent mit der Vernetzungsdichte (Härte) des Mikrogels ansteigt (Abb. 136).

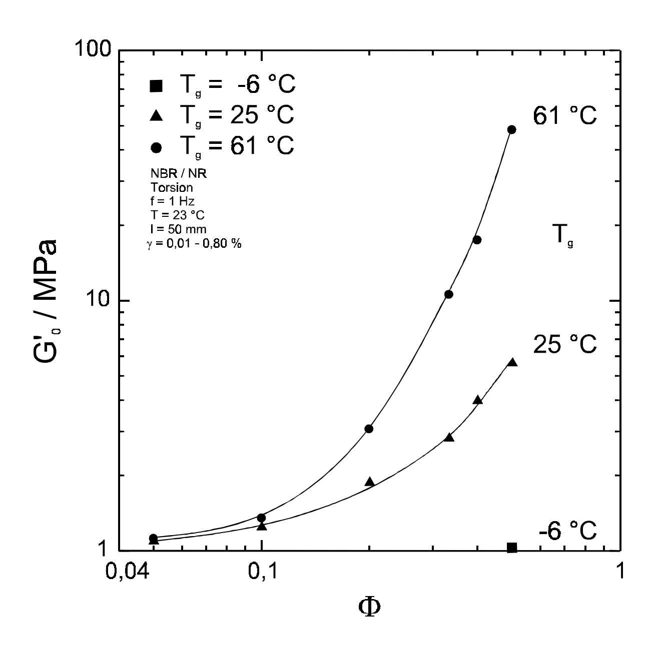


Abb. 136: Dynamischer Speichermodul (Torsion) NBR-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur und des Volumenbruchs des Mikrogels.

Im Zugversuch schneiden NBR-Mikrogel-verstärkte NR-Vulkanisate wegen der schlechten Verträglichkeit beider Komponenten und der bereits sehr hohen Bruchdehnung ungefüllter NR-Vulkanisate schlecht ab. Durch den Einsatz von NBR-Mikrogel können die Dehnungseigenschaften von NR-Vulkanisaten somit nur wenig verbessert werden (Abb. 137).

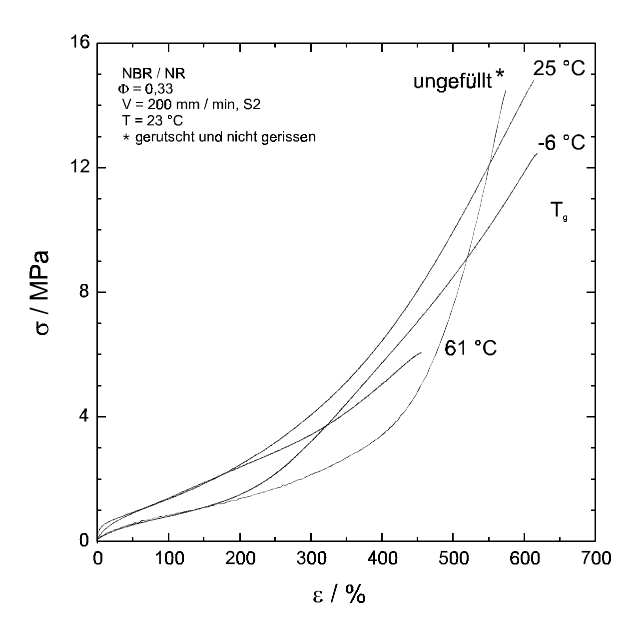


Abb. 137: Zugversuch an NBR-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisaten, Variation der Mikrogel-Glasübergangstemperatur (Φ = 0,33).

Elastomeres Mikrogel (weich: T_g = -6 °C) führt bis zu einer Dehnung von 200 % zu keinem Spannungsanstieg des gefüllten NR-Vulkanisats gegenüber dem ungefüllten Vulkanisat. Bei Gebrauchstemperatur (23 °C) weist dieses NBR-Mikrogel die gleiche Härte wie die umgebende NR-Matrix auf.

3.8 Chemische Füllstoffmodifikation

An Vulkanisaten, die verschiedene Matrixkautschuke aber den gleichen Füllstoff enthalten, kann bei gleichem Füllstoffvolumenbruch und gleicher Dispersion gezeigt werden, daß die physikalischen Eigenschaften eine Funktion der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung sind (Kap. 3.5). Werden hingegen Vulkanisate des gleichen Kautschuks untersucht, die verschiedene Füllstoffe enthalten, so ist neben einer Änderung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung auch eine Änderung der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung zu berücksichtigen. Eine Variation beider Wechselwirkungen kann durch eine Oberflächenmodifikation des Füllstoffs erreicht werden. Der Vorteil der Füllstoffmodifikation gegenüber der direkten Herstellung von Füllstoffen mit verschiedenen funktionellen Gruppen besteht darin, daß Partikel mit gleicher Größe und geometrischer Struktur erhalten werden. Dieses ist eine Voraussetzung für den Vergleich der physikalischen Eigenschaften von gefüllten Vulkanisaten, da die Partikelgröße und die geometrische Struktur die Verstärkung beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Kieselsäuremodifizierung vorgenommen (Kap. 3.8.1), deren zugrunde liegende Pfropfreaktion der Alkoxysilane gut bekannt ist. Es werden Kieselsäuren hergestellt, die unreaktive Alkylpfropfäste oder bei der S-Vulkanisation covernetzbare Oligobutadienpfropfäste auf der Oberfläche tragen. Die untersuchten silanisierten Kieselsäuren sind von technischer Bedeutung und werden als Füllstoffe in der Gummiindustrie sowie als Festphase bei verschiedenen chromatographischen Trennverfahren eingesetzt. Eine Modifizierung von Füllstoffen erfolgt zusätzlich durch die Bromierung von BR-Mikrogel (Br-BR, Kap. 3.8.2).

3.8.1 Modifizierte Kieselsäure

3.8.1.1 Theoretische Aspekte der Kieselsäuresilanisierung

Eine Modifizierung der Kieselsäureoberfläche mit Alkyl- und Oligobutadienylgruppen erfolgt durch die Umsetzung der Silanolgruppen der Kieselsäure mit Trialkoxysilanderivaten der genannten Pfropfgruppen. Bei der Reaktion wird eine Alkoxygruppe des Silans durch eine Kieselsäureethergruppe ersetzt. Für das leicht saure Reaktionsmedium der Kieselsäure wird der Mechanismus einer bimolekularen (S_N2) oder inneren (S_Ni) nukleophilen Substitution entsprechend der Schemata 5 und 6 vorgeschlagen [213, 214] (Kieselsäure weist einen pH-Wert von 6,2 - 6,8 auf, Silanole besitzen eine größere Acidität als Alkohole). Silizium kann unter Einbeziehung seiner d-Elektronen und wegen seines großen Atomdurchmessers fünf Substituenten koordinieren. Beim S_Ni-Mechanismus erfolgt die Addition des Nucleophils (Sauerstoff des Kieselsäuresilanols) auf der Seite der Fluchtgruppe, so daß schlechte Fluchtgruppen, wie Alkoxyreste, aktiviert werden können und die beobachteten Retentionsprodukte erhalten werden. Retentionsprodukte können auch in einer S_N2-Reaktion entstehen, wenn die fünf Substituenten des fünfbindigen Zwischenprodukts eine Pseudorotation ausführen.

Schema 5: Bimolekulare nucleophile Substitution (S_N2).

Schema 6: Nucleophile innere Substitution (S_Ni).

Die direkte Kondensation zwischen der Kieselsäure und dem Alkoxysilan (Schema 5 u. 6) ist die dominierende Reaktion. Als Nebenreaktion kann eine Kondensation zwischen Alkoxysilanen nach der Hydrolyse eines der Reaktanden zu einem Silanol erfolgen. Diese Hydrolyse ist im schwach sauren pH-Bereich der Kieselsäure jedoch eine sehr langsame Reaktion [213]. Bei der Umsetzung von Kieselsäure mit Alkyltriethoxysilanen können GÖRL et al. [215, 216] in kinetischen Untersuchungen zwei getrennte Reaktionen nachweisen. Die Pfropfung des Silans auf die Kieselsäure wird als eine schnelle Reaktion identifiziert, in der jedes Silanmolekül ein Ethanolmolekül freisetzt. Eine um den Faktor 10 bis 20 langsamere Reaktion, bei der weiteres Ethanol entsteht, wird als Hydrolyse mit nachfolgender Kondensation zwischen benachbarten und gebundenen Alkoxysilangruppen aufgefaßt. Die Bindung des Silans an die Kieselsäure wie auch die Kondensation benachbarter Alkoxysilangruppen wird durch die Gegenwart von adsorbiertem Wasser gefördert [217].

Die Kieselsäure wird nicht vollständig mit einer idealen monomolekularen Silanschicht belegt. Mittels ^{13}C- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie können neben dem Hauptprodukt der gepfropften Silangruppen nicht umgesetzte Silanolgruppen der Kieselsäure und nicht umgesetzte Alkoxygruppen des Silans nachgewiesen werden [218]. Eine Abschätzung für die Pfropfung von Trimethoxymethylsilan ergibt, daß 40 % des Silans monofunktionell und 60 % bifunktionell an die Kieselsäure gebunden werden [219]. Wird der entstehende Alkohol bei der Reaktion nicht abgeführt, so wird auch ein Teil des Alkohols auf die Kieselsäure gepfropft [220, 221]. In Gegenwart von Wasser besteht jedoch zwischen den entstehenden Pfropfgruppen und den Silanolgruppen der Kieselsäure ein Hydrolysegleichgewicht. Insgesamt zeigt die Kieselsäure nach einer Modifizierung mit Alkyltrialkoxysilan die in Schema 7 angedeutete heterogene Oberflächenstruktur.

Schema 7: Alkyltrialkoxysilan modifizierte Kieselsäure.

Bei der Umsetzung der Kieselsäure mit dem "bifunktionellen" Bis[trialkoxysilylpropyl]tetrasulfan (TESPT, Si69) wird angenommen, daß beide Trialkoxysilylgruppen auf die Oberfläche der Kieselsäure pfropfen und die geschaffenen Ankergruppen über das Dipropyltetrasulfansegment verbrückt sind. Bei diesem Silan steigt die Anzahl der maximal pfropfbaren Moleküle linear an, wenn die spezifische Oberfläche (und damit vermutlich auch die Anzahl der Silanolgruppen) der Kieselsäure zunimmt [5, 222]. Wird die Pfropfreaktion in einer Kautschukmischung im Innenmischer durchgeführt, wie dieses bei der Herstellung von Kautschukmischungen in der Gummiindustrie üblich ist, so läßt sich eine maximale Pfropfdichte von 0,25 mmol / g bzw. 1,44 µmol / m^2 bei einer spezifischen Oberfläche von O = 175 m^2 / g (Ultrasil VN3) erzielen. Lange Reaktionszeiten, ein hierzu notwendiger Silanüberschuß und die der eigentlichen Pfropfung nachfolgende, langsame Kondensation von Alkoxygruppen sind jedoch unvorteilhaft, wenn vergleichbare Vulkanisate mit vollständig silanisierter Kieselsäure hergestellt werden sollen.

3.8.1.2 Untersuchung und Diskussion der Kieselsäuresilanisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Silanisierung der Kieselsäure mit einem Überschuß des Silans in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Durch eine lange Reaktionsdauer kann sichergestellt werden, daß die maximale Pfropfdichte erzielt wird und Kondensationsreaktionen von Alkoxygruppen vor dem Einsatz der Kieselsäure vollständig abgeschlossen sind. Durch ein permanentes Abdestillieren des entstehenden Alkohols wird zudem das Reaktionsgleichgewicht weit auf die Seite der Produkte verschoben. Nach der Silanisierung wird nicht umgesetztes Silan durch mehrfaches Waschen entfernt und die Kieselsäure getrocknet. Eine thermogravimetrische Bestimmung der Pfropfdichte zeigt, daß mit den verwendeten Alkyltriethoxysilanen eine wesentlich größere Pfropfdichte erzielt werden kann, als dieses bei dem sterisch anspruchsvollen TESPT oder Pentakis-(trimethoxysilyl)oligobutadien (TMSOB) der Fall ist (Tab. 11). Bei letzterem handelt es sich um ein Oligomer (M_w = 6564 g / mol), das entlang der Kette im Mittel fünf Trimethoxysilylgruppen trägt. Wird bei TMSOB die erzielte Pfropfdichte mit der Anzahl seiner Silangruppen multipliziert, so wird nahezu die Pfropfdichte der sterisch weniger anspruchsvollen Alkyltriethoxysilane erreicht.

Tab. 11: Charakterisierung der verwendeten Kieselsäuren.

Kieselsäure		Ultrasil VN3 Gr	Ultrasil 7000 Gr
spezifische Oberfläche (N_2)	m^2 / g	175	175
Silanolgruppendichte (Edukt)	µmol / m^2	5,83	5,58
Pfropfdichte der Silane			
Pentakis(trimethoxysilyl)oligobutadien	µmol / m^2	0,40	
Propyltriethoxysilan	µmol / m^2		2,17
Octyltriethoxysilan	µmol / m^2		2,06

Beide Alkyltriethoxysilane werden im Überschuß eingesetzt, so daß die gemessene Pfropfdichte der maximal möglichen Belegungsdichte entspricht. Die Pfropfdichte beider Silane ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Mit den verwendeten Silanen werden 39 % der anfänglich vorhandenen Kieselsäuresilanolgruppen umgesetzt. Obwohl die Struktur der Triethoxysilane eine vollständige Umsetzung der Silanolgruppen zulassen sollte, ist der vollständige Umsatz aller Silanolgruppen nicht möglich [217, 218]. Vermutlich werden die verbleibenden Silanolgruppen für die Reaktanden unzugänglich, wenn benachbarte Silanolgruppen bereits silanisiert sind. Untersuchungen mit triethoxysilanmodifizierten Butadienoligomeren zeigen, daß die Pfropfdichte fast unabhängig vom Silangehalt des Oligomers ist [223]. Somit bestimmt der Platzbedarf des Oligomers, der eine Funktion des Polymerisationsgrads ist, die maximale Pfropfdichte.

3.8.1.2.1 Alkyl-Kieselsäure - Nicht reaktive Pfropfgruppen

Der Einfluß der Füllstoffmodifizierung auf die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung wird an gefüllten Vulkanisaten bei sehr geringer Deformation untersucht, da in diesem Deformationsbereich ein intaktes Füllstoffnetzwerk vorliegt. Hierzu werden Vulkanisate der modifizierten und unmodifizierten Kieselsäure mit der gleichen Misch- und Vulkanisationsprozedur hergestellt, die den gleichen Füllstoffvolumenbruch ($\Phi = 0{,}20$) und nahezu die gleiche Füllstoffdispersion (Tab. 12) besitzen.

Tab. 12: Dispersion der Vulkanisate.

Kieselsäuremodifizierung	Bezeichnung	BR-Vulkanisat Dispersion %	NBR-Vulkanisat Dispersion %
keine	C0	96,7	98,5
Propyltriethoxysilan	C3	92,7	98,0
Octyltriethoxysilan	C8	92,2	98,7

Die Modifizierung und Vulkanisatherstellung wurde dankenswerter Weise von Herrn ZIEGLER [260] vorgenommen. In Abhängigkeit der Länge der gepfropften Alkylketten werden die Kieselsäuren mit C0, C3 und C8 bezeichnet.

Der Löslichkeitsparameter der Kieselsäure ist nach einer Abschätzung wesentlich größer als die δ-Parameter von unpolaren und polaren Standardkautschuken (BR, NR, NBR). Aus der großen Differenz der Löslichkeitsparameter ergibt sich eine schlechte Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und dem Matrixkautschuk, so daß in allen Vulkanisaten ein ausgeprägtes Füllstoffnetzwerk vorliegt. Die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung kann jedoch verbessert werden, wenn die Kieselsäure mit Alkylgruppen modifiziert wird. Diese Verbesserung beruht darauf, daß die Löslichkeitsparameterdifferenz zwischen den eingeführten Alkylgruppen und den Kautschuken niedriger ist als zwischen der unmodifizierten Kieselsäure und den Kautschuken. Nach einer Abschätzung liegt der δ-Parameter vollständig alkylmodifizierter Partikel unterhalb des δ-Parameters von Poly(butadien). Die Alkylgruppen schirmen die polare Oberfläche der Kieselsäure zwischen den Pfropfästen sterisch ab, so daß die Bildung von starken polaren Bindungen mit der Matrix oder mit anderen Partikeln ausgeschlossen ist. Die modifizierte Kieselsäure weist somit eine qualitativ ähnliche Füllstoff-Matrix- und Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung wie BR-Mikrogel auf (schwache Dispersionskräfte).

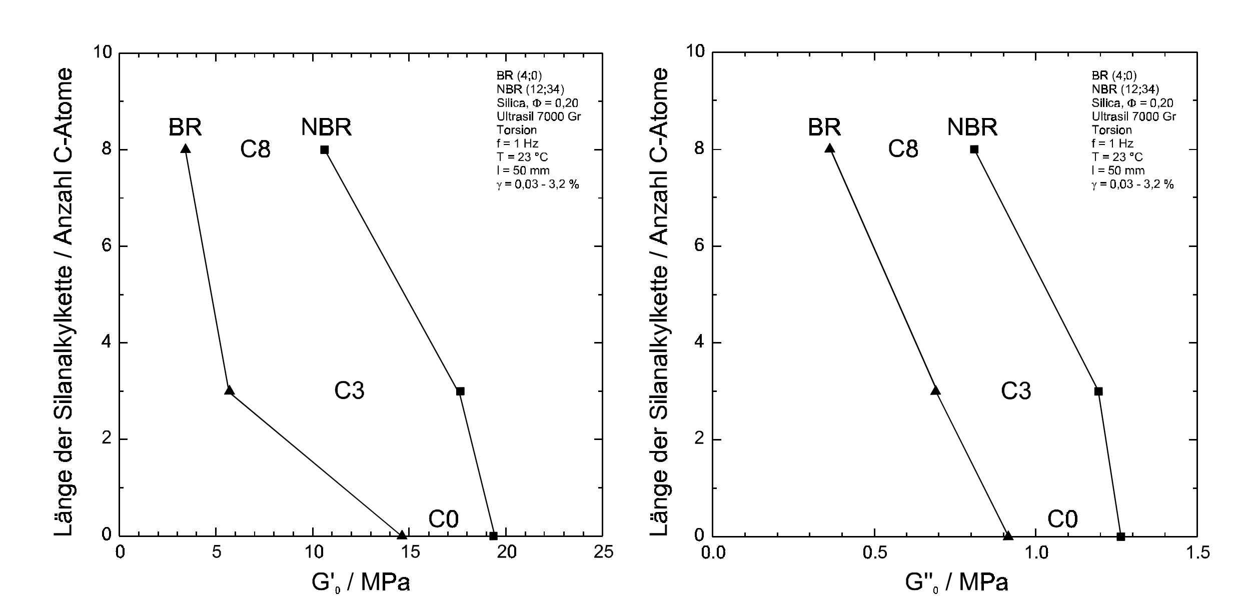


Abb. 138: Dynamischer Speichermodul (Torsion) Kieselsäure-gefüllter BR- und NBR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Kieselsäuremodifizierung (Φ = 0,20).

Abb. 139: Dynamischer Verlustmodul (Torsion) Kieselsäure-gefüllter BR- und NBR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Kieselsäuremodifizierung (Φ = 0,20).

Eine Modifizierung der Kieselsäure mit Alkylgruppen führt in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge zu einer systematischen Änderung der physikalischen Eigenschaften von unvulkanisierten Mischungen und Vulkanisaten [224 - 226]. Bei einer Auftragung der dynamischen Vulkanisateigenschaften gegen die Kettenlänge der aufgepfropften Alkylketten ergibt sich eine Abnahme der Moduli (Abb. 138 u. 139) und ein leichter Anstieg des Verlustfaktors bei einem Anstieg der Alkylkettenlänge. Die Abnahme des Speichermoduls beruht darauf, daß lange Alkylketten zunehmend gut die polare Oberfläche der Kieselsäure abschirmen.

Auf Grund der geringeren Löslichkeitsparameterdifferenz zwischen dem Füllstoff und der Kautschukmatrix sinkt die Grenzflächenspannung, und die Agglomeration der Füllstoffpartikel ist gemindert. Bei gegebenem Füllstoffvolumenbruch bilden somit zahlenmäßig weniger Partikel das verstärkende Füllstoffnetzwerk (der Gelpunkt wird bei größeren Füllstoffvolumenbrüchen beobachtet), und innerhalb dieses Netzwerks sind die physikalischen Interpartikelbindungen schwächer, da keine H-Brückenbindungen gebildet werden können. Zur Dispersion der modifizierten Kieselsäuren ist daher eine geringere Mischdauer als bei unmodifizierten Kieselsäuren notwendig. Wegen der größeren Unverträglichkeit der Komponenten weisen NBR-Vulkanisate, die alkylierte Kieselsäure enthalten, einen niedrigen Gelpunkt auf und zeigen deshalb gegenüber BR-Vulkanisaten größere G'_0- und G''_0-Werte. Auch NBR-Vulkanisate, die unmodifizierte Kieselsäure enthalten, weisen gegenüber vergleichbaren BR-Vulkanisaten höhere Modulwerte auf. Dieses ist jedoch auf eine Adsorption des NBR zurückzuführen, die durch H-Brückenbindungen ermöglicht wird.

Aus Untersuchungen der dynamischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Füllstoffdispersion (Kap. 3.4.2.1) ist bekannt, daß eine gute Dispersion bei geringer Deformation zu einer Abnahme der Moduli und der Kautschukglasübergangstemperatur sowie einer Zunahme des Verlustfaktors führt. Nach der Silanisierung der Kieselsäure werden genau diese Eigenschaftsänderungen an den gefüllten Vulkanisaten beobachtet. Es läßt sich somit vermuten, daß eine geringere Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung sowie eine stärkere Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung zu einem Gelpunkt bei einem hohen Füllstoffvolumenbruch in Kombination mit einer besseren Dispersion führt. Eine bessere Dispersion des Füllstoffs bedingt eine größere Phasengrenzfläche zwischen Füllstoff und Kautschuk, an der sich Vulkanisationschemikalien anreichern können. In Mischungen mit einer großen Phasengrenzfläche kann daher eine Verarmung der Kautschukchemikalien in der Kautschukphase auftreten, die wegen einer niedrigen resultierenden Vernetzungsdichte auch zu einer niedrigen Glasumwandlungstemperatur des Kautschuks führen dürfte (Kap. 3.4.2.2). Tatsächlich wird bei gleicher Mischprozedur die niedrigere Kautschukglasumwandlungstemperatur an den Vulkanisaten gemessen, die Kieselsäure mit einer Langkettenalkylmodifizierung enthalten (Abb. 140 u. 142). Obwohl die Temperaturänderung im Bereich der Genauigkeit der Methode liegt (DMTA; ± 0,4 - 0,7 °C), ist der beobachtete Trend eindeutig. Die niedrige Kautschukglasumwandlungstemperatur dieser Vulkanisate ist somit ein Hinweis auf eine verbesserte Mikrodispersion, die durch die Modifikation der Kieselsäure bedingt wird. Die Verbesserung der Dispersion kann allerdings lichtoptisch nicht nachgewiesen werden, da Vulkanisate, die die unmodifizierte Kieselsäure enthalten, bereits eine sehr gute Dispersion aufweisen (Tab. 12). Eine Verbesserung der Dispersion durch die Modifizierung kann somit nicht mehr zu einer Änderung der lichtoptisch meßbaren Makrodispersion führen. Vielmehr muß es sich um eine Änderung der Mikrodispersion in einem Größenbereich unterhalb des lichtoptisch zugänglichen Meßbereichs handeln.

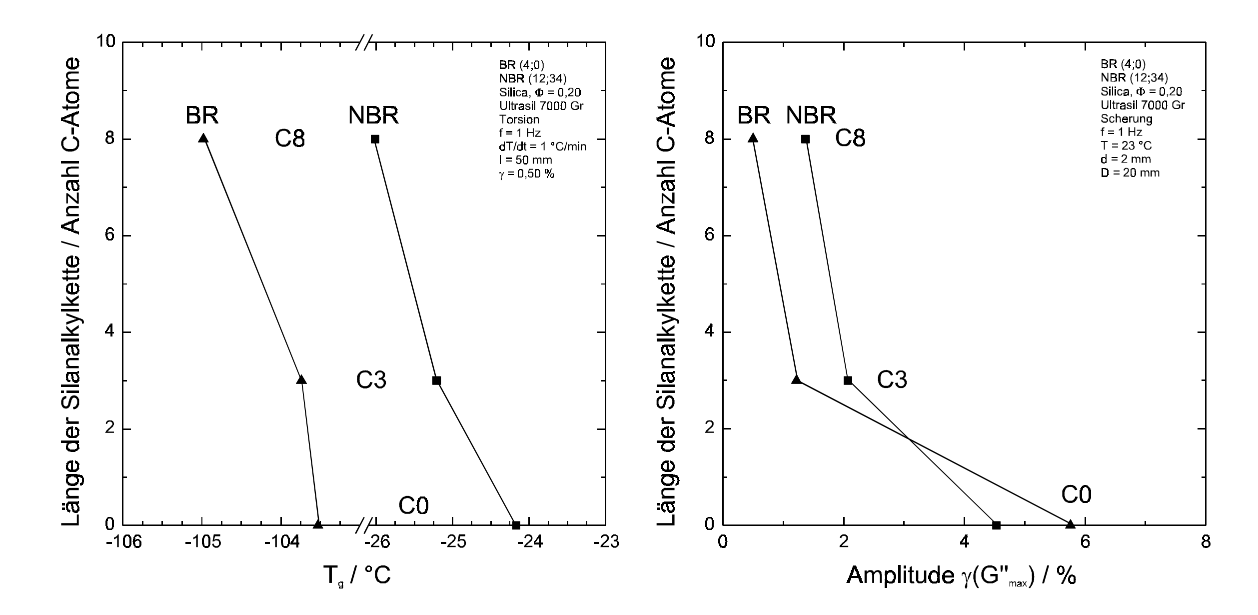


Abb. 140: Glasübergangstemperatur (DMTA, G''_{max}, f = 1 Hz) Kieselsäure-gefüllter BR- und NBR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Kieselsäuremodifizierung (Φ = 0,20).

Abb. 141: Amplitude des Verlustmodulmaximums (Scherung) Kieselsäure-gefüllter BR- und NBR-Vulkanisate in Abhänigkeit der Deformation, Variation der Kieselsäuremodifizierung (Φ = 0,20).

Bei einer Auftragung der dynamischen Vulkanisateigenschaften gegen die Temperatur zeigt sich, daß die Alkylmodifikation der Kieselsäure im gesamten kautschukelastischen Bereich der Vulkanisate zu einer Horizontalverschiebung der Graphen führt (Abb. 142). Nach einer Modifizierung der Kieselsäure wird bei geringer Deformation eine Abnahme der Moduli und ein Anstieg des Verlustfaktors beobachtet.

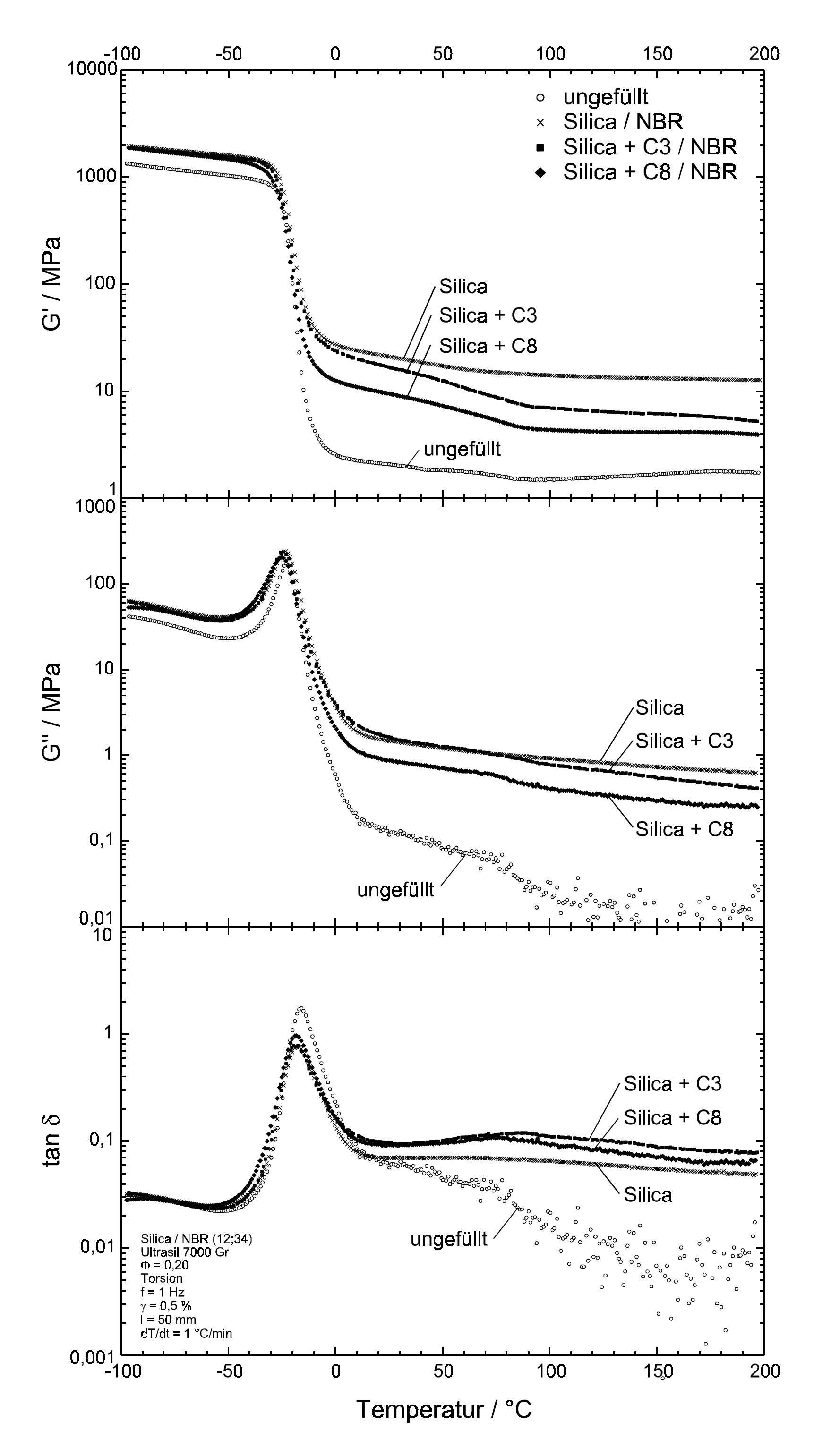


Abb. 142: Dynamische Eigenschaften Kieselsäure-gefüllter NBR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Temperatur und der Kieselsäuremodifikation (Ultrasil 7000 Gr, $\Phi = 0{,}20$).

Die Modifizierung der Kieselsäure führt neben der beschriebenen Änderung der Plateaueigenschaften auch zu einer Eigenschaftsänderung bei mittleren und hohen Deformationen (Abb. 143 u. 144). Es sinkt die Amplitude des Verlustfaktormaximums $\gamma(G''_{max})$, die das Zerstörungsmaximum des Füllstoffnetzwerks darstellt (Abb. 141 u. 144), wenn die Kieselsäure modifiziert ist.

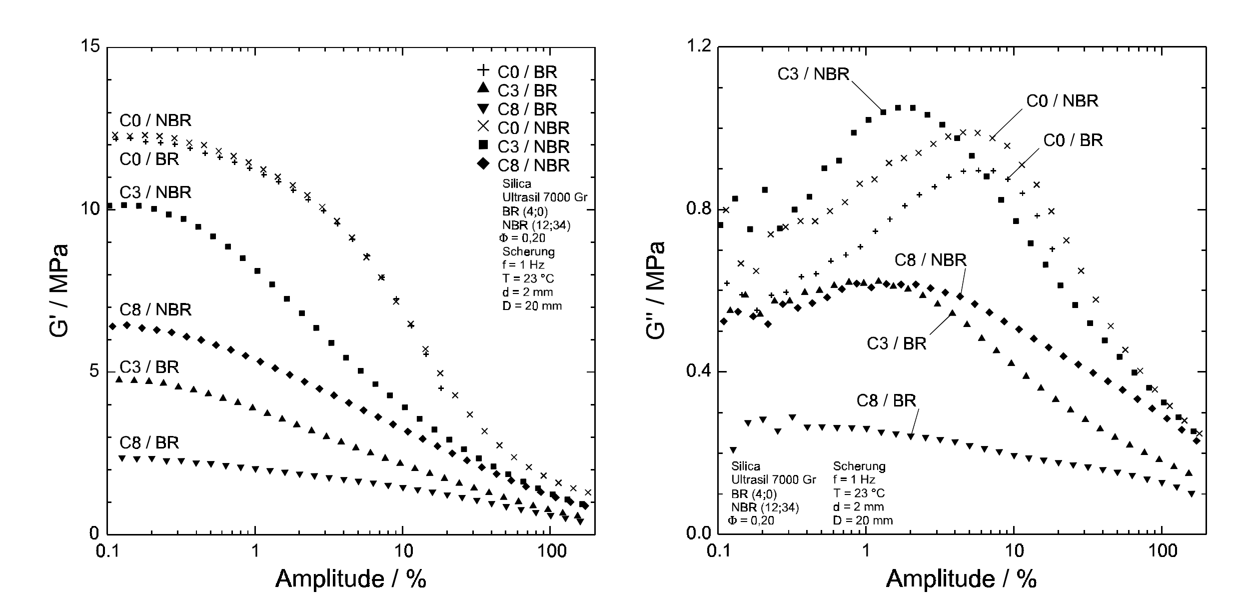


Abb. 143: Dynamischer Speichermodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter BR- und NBR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Kieselsäuremodifizierung (Φ = 0,20).

Abb. 144: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter BR- und NBR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Kieselsäuremodifizierung (Φ = 0,20).

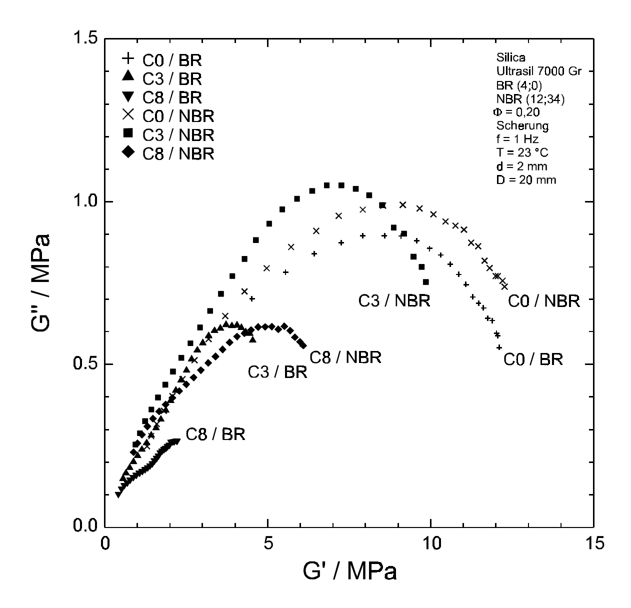


Abb. 145: Dynamischer Scherversuch in der COLE-COLE-Darstellung. Kieselsäure-gefüllte BR- und NBR-Vulkanisate, Variation der Kieselsäuremodifizierung (Φ = 0,20).

Ebenso sinkt der Speichermodul des Verlustmodulmaximums in der deformationsunabhängigen COLE-COLE-Darstellung der Scherversuche (Abb. 145). Wegen der geringeren Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung kann ein Bruch bereits durch eine kleine Deformation oder eine geringe Kraft hervorgerufen werden. Allerdings ist der $\gamma(G''_{max})$-Wert auch abhängig von der Dispersion (Kap. 3.4.2.1) und der Vernetzungsdichte (Kap. 3.4.2.2). Eine

gute Dispersion und eine geringe Vernetzungsdichte führen zu einem niedrigen $\gamma(G''_{max})$-Wert.

Bei kleinen und mittleren Deformationen ist die Ausbildung des Füllstoffnetzwerks für die Verstärkung gefüllter Elastomere die wesentliche Einflußgröße. Die Alkylierung der Kieselsäure führt zur Verbesserung der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung, so daß sich der Gelpunkt zu größeren Werten des Füllstoffvolumenbruchs verschiebt und möglicherweise die Mikrodispersion des Füllstoffs verbessert. Beide Effekte führen zu einer Verminderung der Plateaumodulwerte G'_0 (Abb. 146). Zusätzlich werden H-Brückenbindungen zwischen den Kieselsäureaggregaten durch die Alkylierung unterbunden, so daß die Festigkeit des Füllstoffnetzwerks reduziert wird und der Wendepunkt (WP) des Speichermoduls bei einer geringeren Deformation beobachtet wird*. Auch die Verbesserung der Füllstoffdispersion führt zu einer Verminderung der G'_0-Werte (Kap. 3.4.2.1). Zur Entwicklung der G'_∞-Werte kann keine Aussage getroffen werden, da bei allen untersuchten Vulkanisaten die Plateauwerte bei hoher Deformation nicht erreicht werden (Abb. 143). Bei sehr großer Deformation (Zugversuch, s. u.) ergeben sich nach einer Alkylierung der Kieselsäure durch die verbesserte Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung niedrigere Spannungswerte.

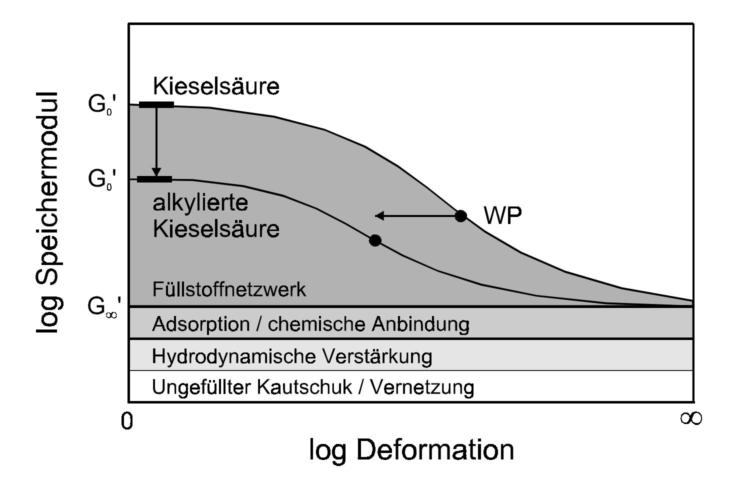


Abb. 146: Schematische Darstellung der Änderung des dynamischen Speichermoduls Kieselsäure-gefüllter Vulkanisate bei einer Alkylierung der Kieselsäure.

Übereinstimmend mit den beschriebenen dynamischen Eigenschaften Kieselsäure-gefüllter Vulkanisate, wird beim Zugversuch eine Abnahme des Moduls und der Spannung nach einer Modifikation der Kieselsäure beobachtet (Abb. 147). Bei sehr geringer Deformation weist der YOUNG-Modul die gleiche Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge auf, wie sie sich auch im Torsionsversuch für G'_0 ergibt (Abb. 138). Eine solche Analogie besteht bei mittleren und hohen Dehnungen wegen der nicht linear viskoelastischen Eigenschaften gefüllter Vulkanisate nicht mehr. Insbesondere das BR-Vulkanisat, das die nicht modifizierte Kieselsäure enthält, zeigt im mittleren Deformationsbereich eine ungewöhnlich hohe Spannung. Es kann jedoch qualitativ zusammengefaßt werden, daß bei der Modifizierung mit zunehmender Alkylkettenlänge die Spannung des Vulkanisats vermindert wird und die Bruchdehnungswerte ansteigen. Auf Grund der geringeren Lös-

* Auch das Maximum des Verlustmoduls und des Verlustfaktors werden nach einer Alkylierung bei einer niedrigeren Deformation beobachtet.

lichkeitsparameterdifferenz zwischen dem modifizierten Füllstoff und der Kautschukmatrix nimmt die Agglomeration der Partikel ab, so daß der Gelpunkt bei einem größeren Füllstoffvolumenbruch auftritt und die Dispersion der Partikel verbessert werden kann. Beide Effekte können zu der beobachteten Verminderung der Spannung nach einer Alkylmodifizierung führen. Eine Verschiebung des Gelpunkts zu einem größeren Füllstoffvolumenbruch hat die gleiche Wirkung wie eine Verringerung der eingesetzten Füllstoffmenge (Kap. 3.3.2). Ein verminderter Füllstoffvolumenbruch führt jedoch zu der beobachteten Abnahme der Spannung und zu einem Anstieg der Bruchdehnungswerte (Abb. 32 u. 33). Auch eine Verbesserung der Füllstoffdispersion führt zu einer Abnahme der Spannung kombiniert mit einem Anstieg der Bruchdehnungswerte (Abb. 46 u. 47).

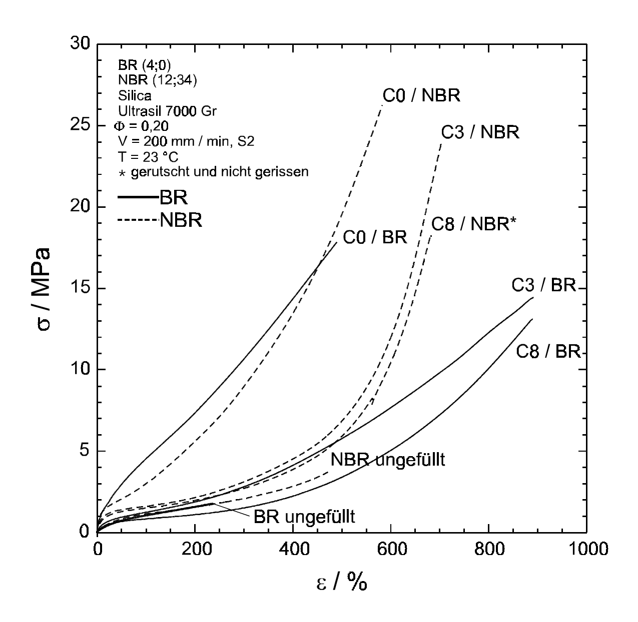


Abb. 147: Zugversuch an Kieselsäure-gefüllten NR-Vulkanisaten, Variation der Kieselsäuremodifizierung (Φ = 0,20).

3.8.1.2.2 Oligobutadienyl-Kieselsäure - Reaktive Pfropfgruppen

Eine chemische Bindung der Kieselsäure an die Kautschukmatrix wird mit silanisierter Kieselsäure realisiert, die Oligobutadiengruppen (BR-Silica) auf der Oberfläche trägt (Kap. 3.8.1.1). Bei dieser Kieselsäure erfolgt die Anbindung mittels einer Covernetzung zwischen den Oligobutadiengruppen und dem Kautschuk während der S-Vulkanisation. Die Oligobutadiengruppen werden durch eine Umsetzung der Kieselsäure mit Pentakis-(trimethoxysilyl)oligobutadien (M_w = 6564 g / mol) auf die Oberfläche der Kieselsäure gepfropft. Das Oligobutadien weist im Mittel fünf Trimethoxysilylgruppen auf, die zufällig entlang der Kette verteilt sind. Bei einer Pfropfung aller Trimethoxysilylgruppen resultieren gebundene Oligobutadienschlaufen und -ketten, die eine mittlere Kettenlänge von 20 Monomereinheiten (M_w = 1094 g / mol) aufweisen. In einem Kontrollexperiment kann in Abwesenheit der Kieselsäure gezeigt werden, daß das Oligobutadien unter den Reaktionsbedingungen der Pfropfung keiner thermischen Vernetzung oder keinem Abbau unterliegt.

An Vulkanisaten, die modifizierte oder unmodifizierte Kieselsäure enthalten, wird ein Eigenschaftsvergleich vorgenommen. Bei der Erstellung der Mischungsrezeptur wird das

gepfropfte Kautschukoligomer, das einen Anteil von 30 Gew. % der modifizierten Kieselsäure ausmacht, volumenmäßig der Kautschukmatrix zugeordnet. Mit der modifizierten und unmodifizierten Kieselsäure werden Vulkanisate hergestellt, die den gleichen Kieselsäurevolumenbruch aufweisen. Das Vulkanisat, das die modifizierte Kieselsäure enthält, zeigt bei gleicher Mischprozedur eine wesentlich schlechtere Dispersion des Füllstoffs als das Vulkanisat, das die unmodifizierte Kieselsäure enthält. Dieses könnte ein Hinweis darauf sein, daß eine Pfropfung des langkettigen und pentafunktionellen Silans gleichzeitig an benachbarten Kieselsäureaggregaten erfolgt und zu einer Vernetzung der Aggregate führt. Eine solche Vernetzung würde die Füllstoffdispersion im folgenden Mischprozeß behindern. Es ist zu erwarten, daß bei einer konventionell während des Mischprozesses durchgeführten Kieselsäuremodifizierung mit dem Silan eine bessere Füllstoffdispersion erzielt werden kann, da durch die starke Scherströmung der Mischung ein dauerhafter Kontakt von Füllstoffaggregaten unterbunden wird. Bei der Durchführung der Pfropfung in einem organischen Lösungsmittel kann wegen der geringen Viskosität des Lösungsmittels nur eine vergleichsweise geringe Scherströmung erzeugt werden.

Nach der Modifizierung der Kieselsäure mit Oligobutadienpfropfästen werden die nicht umgesetzten Silanolgruppen und polaren Siliziumdioxidgruppen der Kieselsäure auf Grund der hohen Dichte der Ankergruppen (Tab. 11) sterisch abgeschirmt. Es können somit nach der Modifizierung keine Wasserstoffbrückenbindungen oder polare Bindungen zwischen den Partikeln mehr gebildet werden. Hierdurch wird die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung schwächer. Durch die Wahl von Oligobutadienpfropfästen, die einen sehr ähnlichen Löslichkeitsparameter wie der verwendete Matrixkautschuk (NR) aufweisen, ergibt sich im Unterschied zu der unmodifizierten Kieselsäure eine sehr gute Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung.

Da die Modifizierung der Kieselsäure mit Oligobutadien- und Alkylpfropfästen eine ähnliche Änderung der Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung bewirkt, wird auch eine ähnlich gerichtete physikalische Eigenschaftsänderung der gefüllten Vulkanisate durch die Kieselsäuremodifikation erwartet. Eine Betrachtung der dynamischen Moduli und des Verlustfaktors bei niedriger und mittlerer Deformation sowie der Kautschukglasübergangstemperatur bestätigt diese Annahme. Das Vulkanisat der oligobutadienmodifizierten Kieselsäure zeigt bei geringer Deformation gegenüber dem Vulkanisat der unmodifizierten Kieselsäure den geringeren Speichermodul und ein Verlustmodulmaximum, das bei einer niedrigeren Deformationsamplitude auftritt (Abb. 148 u. 149). Ebenso sinkt der Speichermodul des Verlustmodulmaximums in der deformationsunabhängigen COLE-COLE-Darstellung der Scherversuche (Abb. 150). Wegen der schwachen Wechselwirkungskräfte zwischen den modifizierten Partikeln wird ein Füllstoffnetzwerk mit einer niedrigen Festigkeit gebildet. Dieses Füllstoffnetzwerk kann bereits durch eine geringe Deformation (oder Kraft) zerstört werden, so daß das Verlustmodulmaximum bereits bei einer kleinen Deformation beobachtet wird.

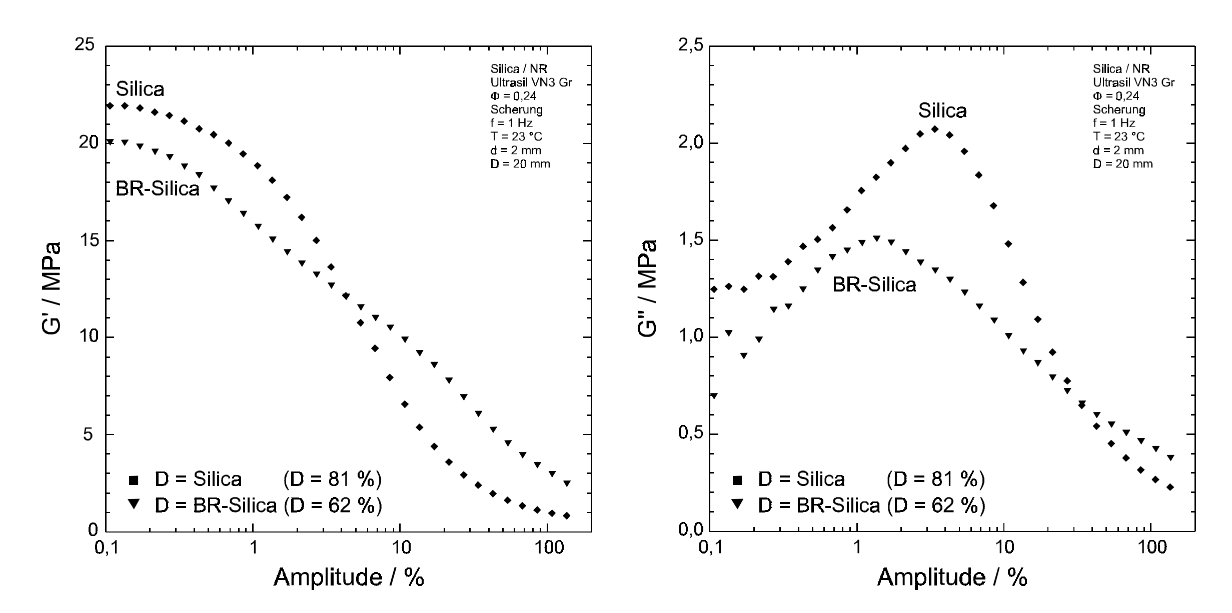


Abb. 148: Dynamischer Speichermodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter NR-Vulkanisate (Φ = 0,24) in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Kieselsäuremodifizierung (Dispersionsgrad D in %).

Abb. 149: Dynamischer Verlustmodul (Scherung) Kieselsäure-gefüllter NR-Vulkanisate (Φ = 0,24) in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Kieselsäuremodifizierung (Dispersionsgrad D in %).

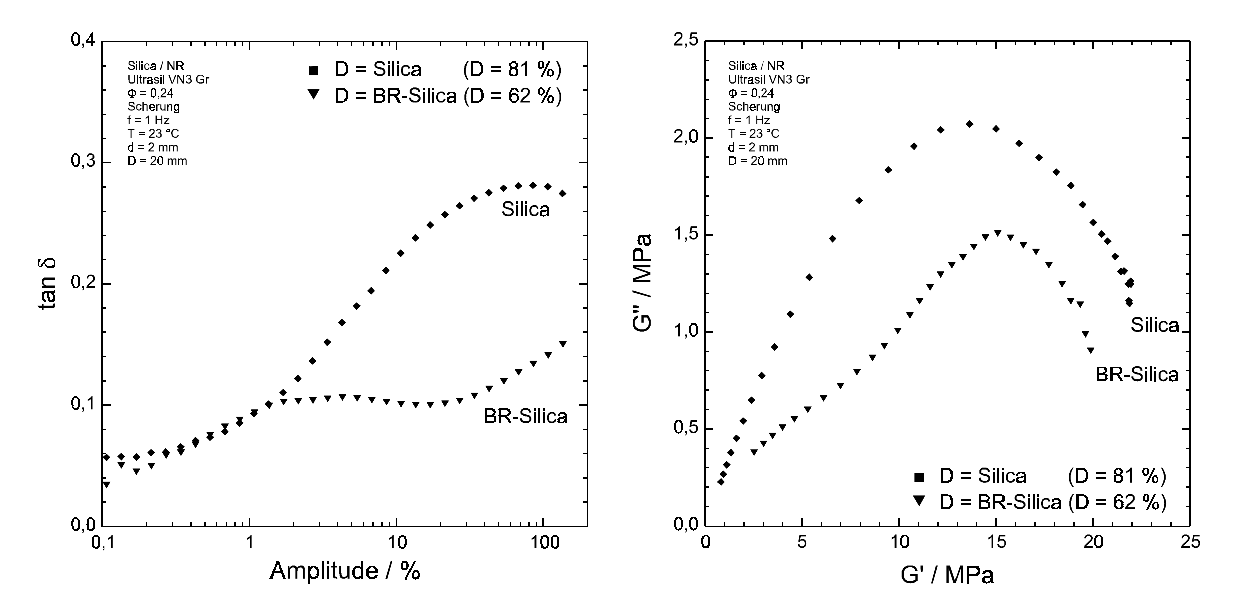


Abb. 150: Verlustfaktor (Scherung) Kieselsäure-gefüllter NR-Vulkanisate (Φ = 0,24) in Abhängigkeit der Deformation, Variation der Kieselsäuremodifizierung (Dispersionsgrad D in %).

Abb. 151: Ergebnisse des dynamischen Scherversuchs in der COLE-COLE-Darstellung.

Ein Unterschied zwischen der chemisch an die Matrix gebundenen oligobutadienmodifizierten Kieselsäure und der chemisch nicht angebundenen alkylmodifizierten Kieselsäure ergibt sich bei großer Deformation. Dort führt die angebundene Kieselsäure zu größeren G'_∞-Werten als die unmodifizierte Kieselsäure (Abb. 148). Möglicherweise verhindern die chemischen Bindungen zwischen dem Kautschuk und dem Füllstoff bei hoher Defor-

mation ein Abgleiten des Kautschuks von der Füllstoffoberfläche. Die Vulkanisate der chemisch nicht angebundenen, alkylmodifizierten Kieselsäure weisen hingegen immer einen geringeren Speichermodul als das Vulkanisat der entsprechenden unmodifizierten Kieselsäure auf (Abb. 143).

Analog zu den Ergebnissen des Scherversuchs zeigt das Vulkanisat der oligobutadien-modifizierten Kieselsäure bei mittlerer und hoher Dehnung im Zugversuch eine größere Spannung als das Vulkanisat der unmodifizierten Kieselsäure (Abb. 152).

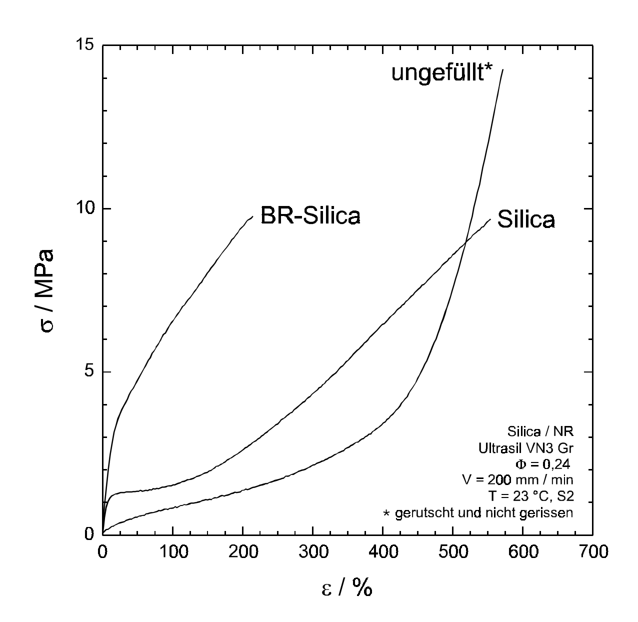


Abb. 152: Zugversuch, Kieselsäure-gefüllte und ungefüllte NR-Vulkanisate, Variation der Kieselsäuremodifizierung (Φ = 0,24).

Das Vulkanisat, das die oligobutadienmodifizierte Kieselsäure enthält, zeigt gegenüber dem Vulkanisat mit der unmodifizierten Kieselsäure eine Abnahme der Kautschukglas-übergangstemperatur von 5 °C (Abb. 153). Diese Abnahme kann durch eine Verringerung der mikrodispersionsabhängigen Vernetzerkonzentration und Vernetzungsdichte des Kautschuks (Kap. 3.8.1.2) oder durch den Glasübergang nicht covulkanisierter Oligo-butadiengruppen verursacht werden. Bei einer Temperatur oberhalb von -20 °C, bei der der Kautschukglasübergang in Gegenwart der unmodifizierten Kieselsäure bereits voll-ständig abgeschlossen ist, zeigt der Graph des Verlustmoduls und Verlustfaktors eine Schulter, die im Bereich von -30 bis +20 °C auf einen Glasübergang von immobilisiertem Matrixkautschuk zurückzuführen ist. Eine solche Immobilisierung ergibt sich durch eine chemische Bindung zwischen der Kautschukmatrix und den Oligobutadiengruppen des Füllstoffs. Dieser Effekt wird bei den chemisch nicht an den Kautschuk gebundenen alkyl-modifizierten Kieselsäuren nicht beobachtet (Abb. 142).

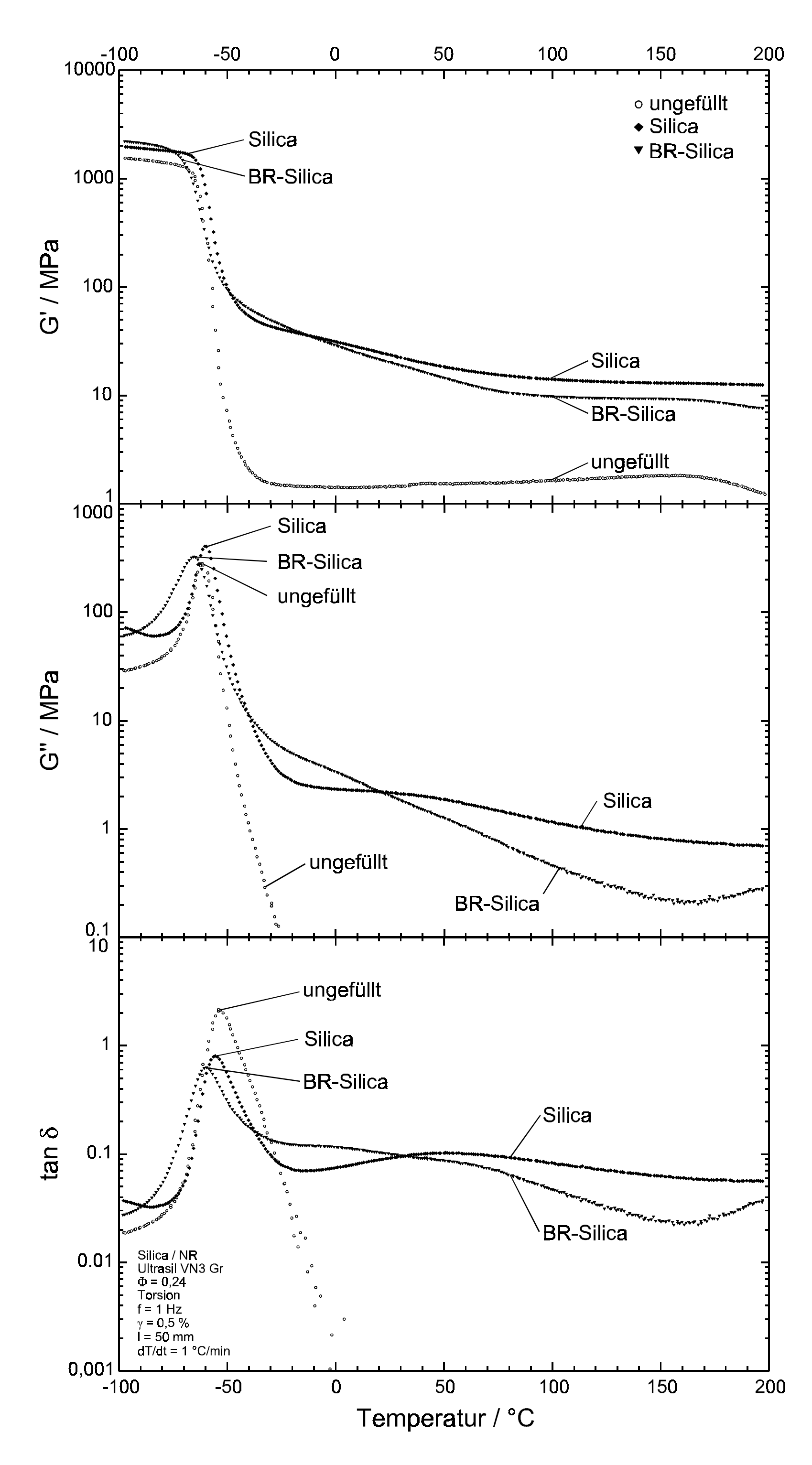


Abb. 153: Dynamische Eigenschaften Kieselsäure-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Temperatur und der Modifikation (Ultrasil VN3 Gr, $\Phi = 0{,}24$).

Zusammenfassend ergibt sich, daß bei niedriger und mittlerer Deformation die Modifikation der Kieselsäure mit Oligobutadien- und Alkylgruppen gegenüber der unmodifizierten Kieselsäure zu den gleichen Eigenschaftsänderungen der gefüllten Vulkanisate führt. Der Speicher- und der Verlustmodul sinken ebenso wie die Amplitude des Speichermodulmaximums. Der Grund hierfür ist die durch die Modifikation verringerte Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung. Bei hoher Deformation läßt sich hingegen ein signifikanter Unterschied zwischen den alkyl- und oligobutadienmodifizierten Kieselsäuren feststellen.

Die chemische Anbindung des Füllstoffs an den Matrixkautschuk kann ein Abgleiten der Kautschukketten von der Oberfläche verhindern und führt bei den Vulkanisaten zu einem Anstieg der Spannung und des Moduls. Die physikalische Eigenschaftsänderung der gefüllten Vulkanisate, die durch eine Oligobutadienmodifizierung der Kieselsäure erzielt werden kann, beruht auf der Verringerung der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung und einer chemischen Anbindung des Füllstoffs an die Kautschukmatrix. Die gleiche Eigenschaftsänderung kann durch eine Modifizierung der Kieselsäure mit Bis[trialkoxysilylpropyl]tetrasulfan (TESPT, Si69) erreicht werden [225], da auch mit diesem Silan eine Reduktion der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung und eine chemische Anbindung des modifizierten Füllstoffs realisiert werden kann.

3.8.2 Br-BR-Mikrogel

3.8.2.1 Theoretische Aspekte der Bromierung von Poly(butadien)

Die Synthese von bromiertem BR-Mikrogel (Br-BR) erfolgt entsprechend Schema 8 durch eine elektrophile trans-Addition von Brom an die Doppelbindungen des BR-Mikrogels. Nach Untersuchungen von SYKES [227] handelt es sich hierbei um eine mehrstufige Reaktion. Bei einer Annäherung werden Brommoleküle durch die π-Elektronen des Olefins polarisiert und bilden in der ersten Reaktionsstufe einen π-Komplex mit ihm. Die heterolytische Spaltung des Brommoleküls im nächsten Reaktionsschritt wird durch ein polares Reaktionsmedium und eine niedrige Temperatur gefördert. Es folgt in einem weiteren Schritt vermutlich die Bildung eines cyclischen Bromonium-Ions. Dessen raumerfüllende Brombrücke schirmt sterisch eine Seite des Bromonium-Ions ab, so daß im nächsten Reaktionsschritt eine Addition des Bromid-Anions nur von der anderen Molekülseite möglich ist. Die ionische trans-Addition verläuft in polar-aprotischen Lösungsmitteln (Tri- u. Tetrachlormethan) sehr stereoselektiv. Nicht geeignet sind allgemein protische Lösungsmittel, da diese zu hydrobromierten Produkten führen. In Gegenwart von Wasser, zum Beispiel bei der direkten Bromierung von BR-Latex [228], wird die Bildung von Bromhydrinen (HOBr-Addition) beobachtet [229, 230], Alkohole und Ether führen zu einer Alkylhypohalogenit-Addition [231]. Da Brom in Gegenwart von Sauerstoff die Oxidation von Poly(butadien) katalysiert [233], sollte die ionische Bromaddition in einer Schutzgasatmosphäre erfolgen. Wird Poly(1,4-cis-butadien) teilbromiert, so beobachten HUMMEL et al. [232] und VOGL et al. [233] eine statistische Verteilung der bromierten Monomereinheiten im Polymer.

π-Komplex cyclisches Bromonium-Ion

Schema 8: Elektrophile Bromaddition an Olefine.

Eine unerwünschte Nebenreaktion der ionischen trans-Addition ist die in Schema 9 gezeigte radikalische Addition. Bei letzterer wird Brom in unpolaren Reaktionsmedien

thermisch oder photolytisch durch ultraviolettes oder sichtbares Licht gespalten. Nach einer Untersuchung von SYKES [234] werden zwei Bromradikale durch eine homolytische Spaltung eines Brommoleküls gebildet, die eine Kettenreaktion starten. In einem ersten Schritt erfolgt die Addition der elektrophilen Bromradikale an die Doppelbindung eines Olefins. Die Konzentration der Radikale ist während der Reaktion gering, so daß die gebildeten Alkylradikale hauptsächlich unter Kettenübertragung ein Bromatom aus molekularem Brom abstrahieren. Als Produkt resultiert hierbei ein 1,2-Dibromalkan sowie ein Bromradikal, das die Kettenreaktion fortsetzt. Neben der Bildung des 1,2-Dihalogen-alkans beobachten verschiedene Autoren [235, 236, 237] bei der analog verlaufenden radikalischen Chlorierung von linearem Poly(butadien) jedoch auch die nicht erwünschte Vergelung des Polymers durch eine Kupplung zweier Polymerradikale. Da unpolare Lösungsmittel (niedrige Dielektrizitätskonstante) die Homolyse des molekularen Broms fördern, steigt der Anteil der vernetzten Produkte bei der Verwendung dieser Lösungsmittel [235].

Br —Br hν (UV/VIS) 2Br• + C=C / -Br• → Br-C—C• +Br₂ → Br-C—C—Br +Br•

Schema 9: Radikalische Addition von Brom an Olefine.

Bei der Addition eines Bromradikals an ein Olefin entsteht entsprechend Schema 10 ein sp^3-hybridisiertes Alkylradikal, mit freier Drehbarkeit um die CC-Bindung. Nach einer Untersuchung von SYKES [234] kann sich dieses Radikal unter Bildung des thermo-dynamisch stabileren Isomers durch die Eliminierung eines Bromradikals stabilisieren. Bei einer bei Raumtemperatur ausgeführten Bromierung von Poly(1,4-cis-butadien) beobach-ten MURAYAMA und AMAGI [238] deshalb eine partielle cis-trans-Isomerisierung des Polymers, während sie bei dem thermodynamisch stabileren Poly(1,4-trans-butadien) keine Isomerisierung feststellen können.

C=C (R, R) +Br• ⇌ Br-C—C• (R, R) ⇌ Br-C—C• (R, R) -Br• ⇌ C=C (R, R)

Schema 10: Cis-trans-Isomerierung bei der radikalischen Addition von Brom an Olefine.

3.8.2.2 Untersuchung und Diskussion Br-BR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate

3.8.2.2.1 Bromierung von BR-Mikrogel

Die Bromierung von BR-Mikrogel erfolgt im Rahmen dieser Arbeit durch eine ionische Addition ($CHCl_3$, 0 °C, Schutzgas), ihr Erfolg läßt sich im IR-Spektrum gut an der neu auftretenden CBr-Valenzschwingungsbande bei 550 cm^{-1} sowie der Verringerung der olefinischen und vinylischen CH-Deformationsschwingungen bei 966 und 911 cm^{-1} verfolgen. Eine quantitative Brombestimmung mittels IR-Spektroskopie ist jedoch wegen

der allgemein bei Mikrogelen auftretenden Basislinienflucht nicht möglich und erfolgt daher per Elementaranalyse.

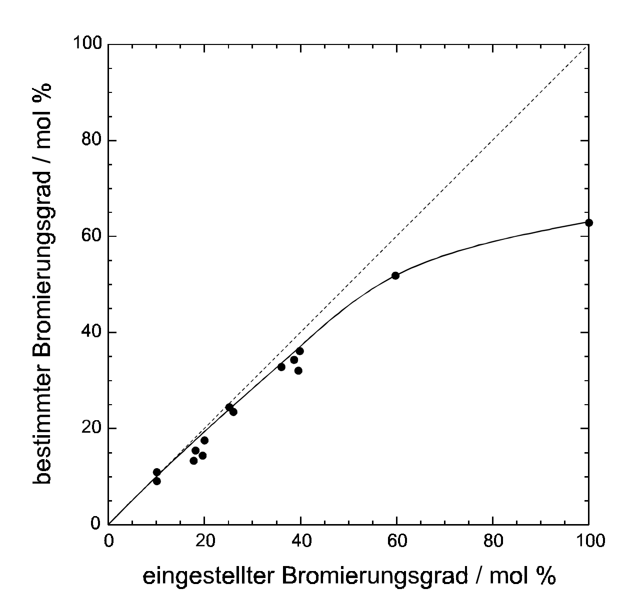


Abb. 154: Bromierung von BR-Mikrogel. Elementaranalytisch bestimmter Bromierungsgrad in Abhängigkeit des eingestellten Bromierungsgrads [23].

Bei einer Auftragung des elementaranalytisch bestimmten Bromierungsgrads gegen den eingestellten Bromierungsgrad zeigt sich, daß bei niedrigen Bromierungsgraden eine quantitative (und schnelle) Addition des Broms erfolgt (Abb. 154). Der maximal erreichbare Bromierungsgrad beträgt 63 mol %*, wenn das BR-Mikrogel zuvor mit 2 Gew. % DCP vernetzt wurde. Bei einer Vernetzung von BR-Latex mit 2 Gew. % DCP werden nach einer Untersuchung von OBRECHT [209] 26 mol % der Doppelbindungen umgesetzt. Wird eine Untersuchung zur Vernetzung von Poly(1,4-cis-butadien) von AST et al. [199] zugrunde gelegt, die eine Vernetzungsausbeute von 10 und eine Netzknotenfunktionalität von 18 nennt, so ergibt sich bei der Verwendung von 2 Gew. % DCP ein 38 mol %iger Umsatz der Doppelbindungen. Bei der Summierung der Doppelbindungen, die bei der Vernetzung und der anschließenden maximalen Bromierung verbraucht werden, ergibt sich ein 89 bzw. 99 mol %iger Umsatz aller Doppelbindungen. Dieses bedeutet, daß fast alle verfügbaren Doppelbindungen bromiert werden können.

3.8.2.2.2 Thermische Dehydrohalogenierung von Br-BR-Mikrogel

Die Besonderheit der Br-BR-Mikrogele besteht in ihren thermisch labilen C-Br-Bindungen. Diese Eigenschaft kann bei der Vulkanisation gefüllter Polydienkautschuke für die Covulkanisation zwischen dem Füllstoff und der Kautschukmatrix genutzt werden. Eine bei Vulkanisationsbedingungen (ZnO, Stearinsäure und Temperatur) eingeleitete thermische Dehydrobromierung liefert Radikale, die zusätzlich zur S-Vulkanisation für eine Anbindung der Mikrogele an die Polydienmatrix sorgen. Bei der Dehydrobromierung muß

* Die Angabe mol % bezieht sich auf die Monomereinheiten des Poly(butadien)s.

es sich um eine radikalische Reaktion handeln, da Radikalfänger (IPPD, TMQ) diese Reaktion inhibieren.

Vollständig bromiertes Poly(1,4-butadien) unterliegt bei hohen Temperaturen einer Dehydrobromierung, deren maximale Reaktionsrate bei 220 °C beobachtet wird [239]. Durch Halogenaddition bromiertes Poly(1,4-butadien) kann als Kopf-Kopf (KK) verknüpftes Analogon von Kopf-Schwanz (KS) verknüpftem Polyvinylbromid (PVB) aufgefaßt werden. Für die noch nicht vollständig aufgeklärte Dehydrobromierung des KK-PVB werden ionische und radikalische Mechanismen vorgeschlagen. Besser untersucht als die thermische Dehydrobromierung von KK-PVB ist die analoge Reaktion von KS-PVB [240 - 242], die bei 100 - 200 °C einsetzt und bei 200 - 215 °C ihr Maximum erreicht. Nach einer initiierenden Dehydrobromierung werden bei dieser autokatalytisch und quantitativ verlaufenden Kettenreaktion lange Polyensequenzen gebildet [243, 244]. Triebkraft der Dehydrohalogenierung von KS- und KK-Polyvinylhalogeniden ist die Bildung konjugierter Doppelbindungssysteme entsprechend Schema 11. Von KK-PVC ist bekannt, daß die Dehydrohalogenierung bei niedrigerer Temperatur als bei KS-PVC einsetzt, die Temperatur der maximalen Eliminierung jedoch größer ist als bei diesem [245, 246]. Bei der Dehydrochlorierung von Kopf-Kopf verknüpftem PVC wird neben der Bildung von konjugierten Polyenen [247] in gewissem Umfang eine Verschiebung der entstehenden Doppelbindungen beobachtet.

Δ, -HBr; Δ, -HBr; Δ Δ, -2HBr; Δ Δ, -2HBr; Δ, -HBr; Δ, -HBr

KK-PVB ≡ Br-BR — Polyen — KS-PVB

Schema 11: Thermische Dehydrobromierung von KK-PVB (Br-BR) und KS-PVB.

Beim Aufheizen von Br-BR-Mikrogel unter N_2-Schutzgas kann bei der thermogravimetrischen Untersuchung die erste Stufe im Thermogramm der quantitativen Dehydrobromierung zugeordnet werden. Der so bestimmte Bromierungsgrad stimmt mit einer Genauigkeit von +/- 2 Gew. % mit dem elementaranalytisch bestimmten Bromierungsgrad überein. Die maximale HBr-Eliminierung des Br-BR-Mikrogels wird in Abhängigkeit des Bromierungsgrads bei einer Temperatur von 232 - 259 °C beobachtet. Diese Temperatur ist größer als der in der Literatur genannte Wert von vollständig bromiertem Poly(1,4-cis-butadien). Eine vor der Bromierung vorgenommene Vernetzung des Poly(butadien)s (Synthese von BR-Mikrogel durch peroxidische Vernetzung von BR-Latex) und die Vinylgruppen des E-BR wirken als Störstellen für die Bildung konjugierter Polyensequenzen.

Auch eine partielle Bromierung verhindert die Bildung langer, konjugierter Polyensequenzen.

Nach dem Einmischen von Br-BR-Mikrogel in Kautschuk in Gegenwart von ZnO und Stearinsäure zeigt sich, daß die Temperatur der Dehydrobromierung von 233 °C auf 215 °C abfällt. In einer feinen Mischung dieses Br-BR-Mikrogels mit ZnO fällt die Temperatur der maximalen Eliminierung sogar auf 198 °C ab, und die Eliminierung setzt bereits unterhalb der üblichen Vulkanisationstemperatur (160 °C) bei 156 °C ein. In der Br-BR-Mikrogel-ZnO-Mischung wird das Brom allerdings nicht mehr quantitativ bei 198 °C eliminiert, sondern es tritt ein zusätzlicher Gewichtsverlust bei höherer Temperatur auf, der sich keiner Reaktion zuordnen läßt. Eine Katalyse der Dehydrobromierung durch Zn^{2+} oder partiell entstehendes $ZnCl_2$ kann somit bei der Vulkanisation vermutet werden. In einem Übersichtsartikel weisen AYREY et al. [248] darauf hin, daß Zinkchlorid die analog verlaufende Dehydrochlorierung von KS-PVC fördert. Zinkseifen (z. B. Zinkstearat) wirken hingegen stabilisierend, da eine Substitution von Chlorgruppen zu thermisch stabileren Estergruppen führt. Enthält die verwendete Kautschukmischung neben dem ZnO und der Stearinsäure noch Radikalfänger wie N-Isopropyl-N'-phenylphenylendiamin (IPPD) und 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ), so steigt die Eliminierungstemperatur auf 241 °C an. IPPD und TMQ werden als Alterungsschutzmittel eingesetzt. Sie sind in der Lage auf Radikale, die bei der Alterung auftreten, Wasserstoff zu übertragen und so die Radikalkettenreaktion zu unterbrechen. Der Anstieg der Eliminierungstemperatur zeigt die Wirksamkeit von IPPD und TMQ zur Inhibierung der Eliminierung und gibt einen Hinweis auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus.

3.8.2.2.3 Br-BR-Mikrogel-gefüllte Vulkanisate

Bei der Vulkanisation wird in Gegenwart von Zinkchlorid und Stearinsäure Bromwasserstoff vom Br-BR-Mikrogel abgespalten. Hierbei gebildete Radikale führen zu einer Vernetzung des Mikrogels sowie des umgebenden Kautschuks und sorgen zusätzlich zu den Netzknoten der S-Vulkanisation für eine chemische Anbindung der Mikrogele an die Kautschukmatrix. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß diese Anbindung neben dem Bromierungsgrad des Mikrogels wesentlich von der Reaktivität der Polydienmatrix abhängt.

Bromierungsgrad und Glasübergang

Die wichtigste Einflußgröße im Mikrogel-Kautschuk-System ist der Bromierungsgrad des Br-BR-Mikrogels. Abbildung 155 zeigt am Beispiel von Zug-Dehnungskurven, daß ein Anstieg des Bromierungsgrads die Vulkanisatsteifigkeit bei gleichem Füllstoffvolumenbruch steigert. Bei einer Auftragung des YOUNG-Moduls, der bei niedriger Zuggeschwindigkeit mittels Zugversuch bestimmt wird ($\varepsilon \leq 2$ %), gegen den Bromierungsgrad ergibt sich eine fast lineare Abhängigkeit des Moduls vom Bromierungsgrad (Abb. 156).

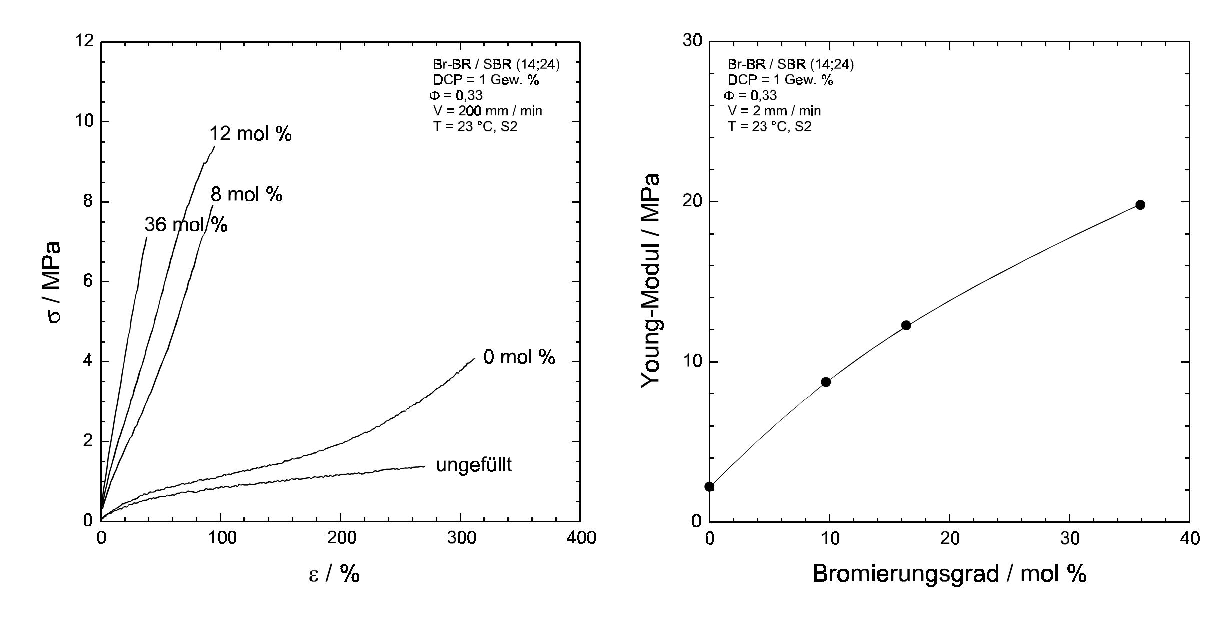


Abb. 155: Zugversuch an Br-BR-Mikrogel-gefüllten SBR-Vulkanisaten (Φ = 0,33), Variation des Bromierungsgrads [mol %] der Mikrogele.

Abb. 156: YOUNG-Modul Br-BR-Mikrogel-gefüllter SBR-Vulkanisate in Abhängigkeit vom Bromierungsgrad des Mikrogels (Φ = 0,33).

Am besten läßt sich der Einfluß der Mikrogelbromierung auf die physikalischen Eigenschaften an Vulkanisaten zeigen, die bromierte oder unbromierte Mikrogele enthalten (Abb. 157 - 159).

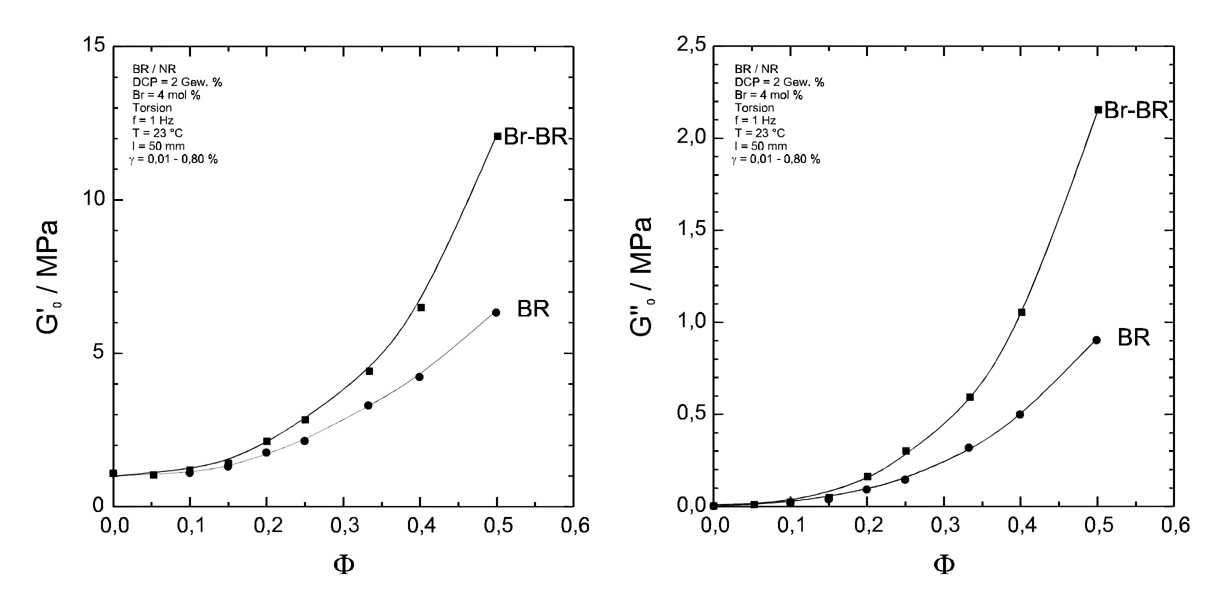


Abb. 157: Dynamischer Speichermodul (Torsion) gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Bromierung (0 bzw. 4 mol %) und des Volumenbruchs der BR-Mikrogele.

Abb. 158: Dynamischer Verlustmodul (Torsion) gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Bromierung (0 bzw. 4 mol %) und des Volumenbruchs der BR-Mikrogele.

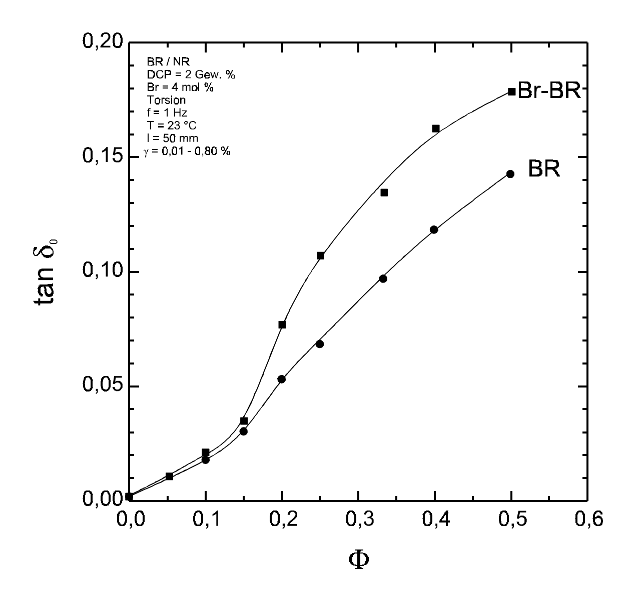


Abb. 159: Verlustfaktor (Torsion) Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit der Bromierung (0 bzw. 4 mol %) und des Volumenbruchs der BR-Mikrogele.

Die aufgetragenen G'_0-, G''_0- und tan δ_0-Werte werden hauptsächlich von den physikalischen Eigenschaften des Füllstoffs geprägt (Kap. 3.7.2.1). Soll geklärt werden, ob eine chemische Anbindung des Mikrogels zu dem beobachteten Anstieg der Moduli und des Verlustfaktors führt, so muß untersucht werden, ob die physikalischen Mikrogeleigenschaften durch die Bromierung einer Veränderung unterliegen. Die größten Eigenschaftsänderungen von Polymeren werden beim Durchlaufen eines Glasübergangs beobachtet. Da BR-Mikrogele im betrachteten Gebrauchstemperaturbereich (23 °C) einen Glasübergang zeigen, muß geklärt werden, ob der niedrige Bromierungsgrad (4 mol %) des untersuchten Mikrogels (Abb. 157 - 159) zu einer nennenswerten Änderung der Glasübergangstemperatur führt. Hierzu wird die Temperatur des zweiten Verlustfaktormaximums der gefüllten NR-Vulkanisate als Glasübergangstemperatur ermittelt (Abb. 160)*. Es zeigt sich, daß BR- und Br-BR-Mikrogel (2 Gew. % DCP, 4 mol % Br) nach der Vulkanisation der gefüllten Kautschukmischungen eine Glasübergangstemperatur von 5 °C und 42 °C aufweisen. Der T_g-Wert des Br-BR-Mikrogels steigt durch die Bromierung** und die radikalische Vernetzung, die durch die Dehydrobromierung ausgelöst wird, an. Partiell entropieelastisches BR-Mikrogel, dessen Glasübergangstemperatur niedriger als die Gebrauchstemperatur ist, wird durch die Bromierung zu einem "verglasten", energieelastischen Festkörper mit einer höheren Glasübergangstemperatur. Die Zunahme der G'_0-, G''_0- und tan δ_0-Werte der gefüllten NR-Vulkanisate ist also bei niedrigen Bromierungsgraden hauptsächlich auf einen Anstieg der Glasübergangstemperatur des Mikrogels und nicht auf seine chemische Anbindung an die Kautschukmatrix zurückzuführen.

---

* Die direkte Bestimmung der Glasübergangstemperatur ist per DSC nicht möglich, da BR-Mikrogele, bedingt durch die radikalische Vernetzung, einen breiten, schlecht aufgelösten Glasübergang zeigen.

** VOGL et al. [233] bestimmen einen Anstieg der Glasübergangstemperatur von circa 1,9 °C/mol % Br bei der Bromierung von unvernetztem Poly(1,4-cis-butadien) mittels DSC. Mit verschiedenen Methoden (DSC, DMTA) bestimmte T_g- und ΔT_g-Werte können nicht miteinander verglichen werden.

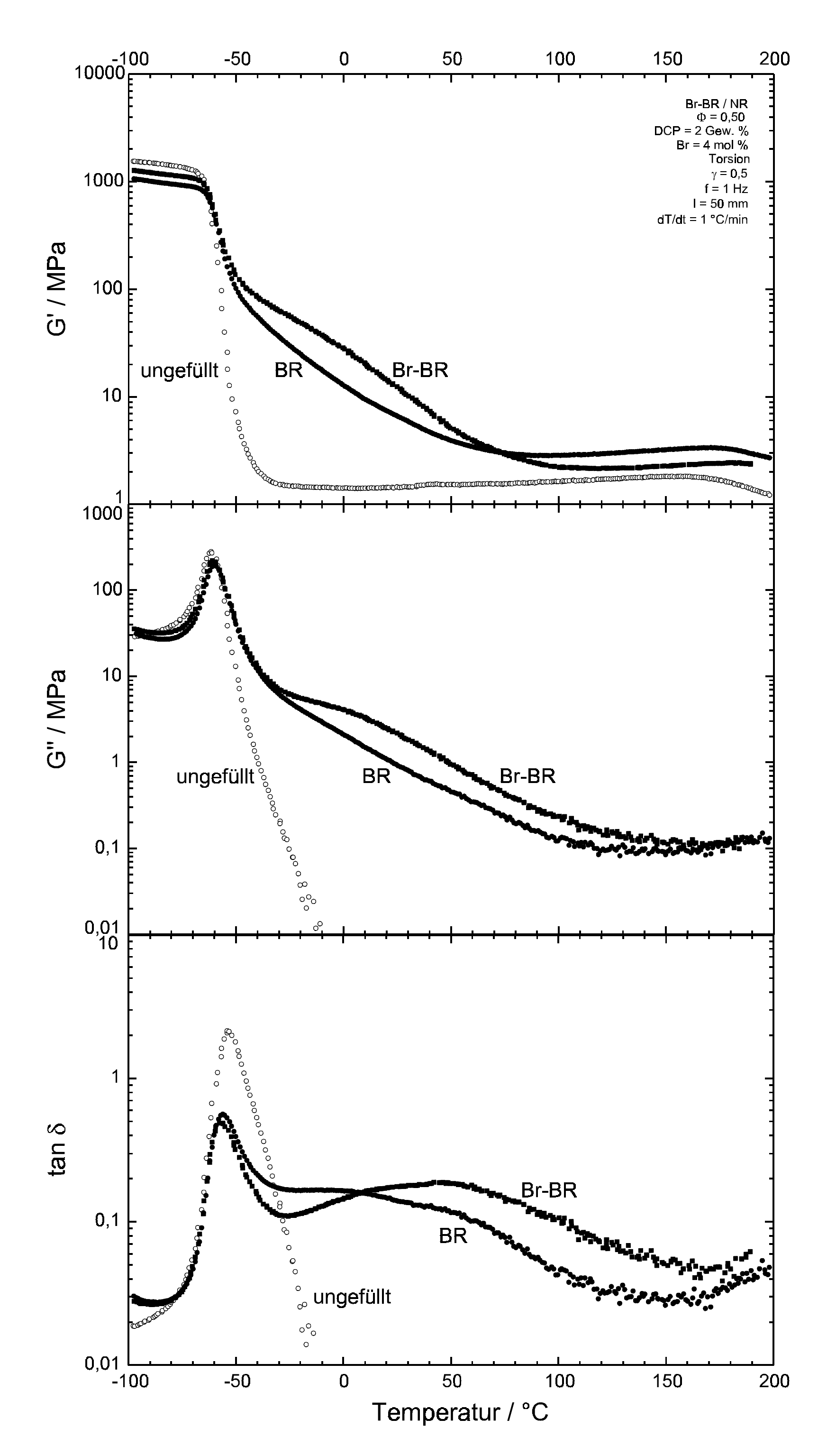


Abb. 160: Dynamische Eigenschaften von Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisaten in Abhängigkeit der Temperatur und der Bromierung (0 bzw. 4 mol %) der BR-Mikrogele (Φ = 0,50).

Nach einer Abschätzung weist das BR-Mikrogel einen ähnlichen Löslichkeitsparameter wie Naturkautschuk auf (Kap. 3.5.2.1). Bei einer Bromierung von BR-Mikrogel steigt der δ-Parameter auf Grund der hohen Polarisierbarkeit der Bromgruppen an, so daß die δ-Parameterdifferenz zwischen dem Mikrogel und dem verwendeten Naturkautschuk ansteigt und beide Komponenten unverträglich werden. Br-BR-Mikrogel-gefüllte Vulkanisate sollten größere G'_0-Werte als BR-Mikrogel-gefüllte Vulkanisate aufweisen, da die

Unverträglichkeit der Komponenten zur Verschiebung des Gelpunkts zu einem niedrigen Füllstoffvolumenbruch führt. Wegen des geringen Bromierungsgrads des untersuchten Mikrogels ist jedoch nur eine geringe Zunahme der G'_0-Werte durch diesen Effekt zu erwarten.

Reaktivität des Kautschuks

Werden Br-BR-Mikrogele mit einem hohen Bromierungsgrad als Füllstoff in einem reaktiven Kautschuk verwendet, so wird die chemische Anbindung des Mikrogels gegenüber der Änderung seiner Glasübergangstemperatur zum dominierenden Verstärkungsparameter.

Abbildung 161 zeigt die Thermogramme von Br-BR-Mikrogel-gefüllten (18 mol % Br) und ungefüllten Vulkanisaten, deren SBR-Matrix einen konstanten Styrolgehalt von 15 mol % und einen variablen Vinylgehalt aufweist. Die Glasübergangstemperatur der ungefüllten SBR-Vulkanisate (offene Symbole) ist eine lineare Funktion ihres Vinylgehalts [249, 250] und Styrolgehalts. Die Br-BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisate (gefüllte Symbole) zeigen einen Anstieg der SBR-Glasübergangstemperatur gegenüber den ungefüllten Vulkanisaten von mehr als 33 °C. Dieser Anstieg wird auf eine zusätzlich zur S-Vulkanisation erfolgende Vernetzung des Matrixkautschuks durch Radikale, die bei der Dehydrobromierung des Br-BR-Mikrogels gebildet werden, zurückgeführt.

Wird die Differenz des SBR-Glasübergangs ΔT_g zwischen dem ungefüllten und dem gefüllten Vulkanisat gegen den Vinylgehalt des SBR aufgetragen, so zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der ΔT_g-Werte vom Vinylgehalt des Kautschuks (Abb. 162). Hieraus folgt, daß die sterisch weniger gehinderten vinylischen Doppelbindungen wegen ihrer größeren Reaktivität (gegenüber den Doppelbindungen in der Polymerhauptkette) zu einer höheren Vernetzungseffizienz führen. In Analogie hierzu wird auch bei der radikalischen Vernetzung von Poly(butadien) mit Peroxiden eine höhere Vernetzungseffizienz beobachtet, wenn im Polymer Vinylgruppen vorhanden sind [199, 201].

Die Vernetzung des SBR, die von der Dehydrobromierung hervorgerufen wird, führt zu einer Verschiebung des Kautschukglasübergangs in den Gebrauchstemperaturbereich (Abb. 162). Hierdurch wird ein Anstieg des dynamischen Speichermoduls hervorgerufen (Abb. 163), der vom Kautschukvinylgehalt und der Änderung der Glasübergangstemperatur abhängig ist.

Der SBR-Glasübergang der Br-BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisate ist gegenüber den ungefüllten Referenzvulkanisaten, ebenso wie bei radikalisch vernetzten Kautschuken (Kap. 3.7.2.1), verbreitert. Neben dem "verschobenen" SBR-Glasübergang wird kein weiterer Glasübergang, der auf eine inhomogen vernetzte SBR-Matrix hindeutet, beobachtet. Der Glasübergang des Br-BR-Mikrogels (1 Gew. % DCP, Bromierungsgrad 18 mol %) erfolgt vermutlich bei einer Temperatur oberhalb von 100 °C und kann in den durchgeführten DMTA-Messungen nicht beobachtet werden.

Nach der Vulkanisation der gefüllten Kautschukmischungen kann elementaranalytisch und auch thermogravimetrisch kein Bromverlust in den Vulkanisaten nachgewiesen

werden. Allerdings sind aktive Bromradikale oder -anionen direkt nach einer Eliminierung in der Lage, an die Matrix oder an das Mikrogel zu addieren, so daß bei einer Eliminierung nicht unbedingt ein Bromverlust im Vulkanisat auftreten muß. Die weitgehend geschlossenen Vulkanisationsformen zeigen nach der Vulkanisation Korrosionsspuren, wie sie durch Bromwasserstoff verursacht werden können.

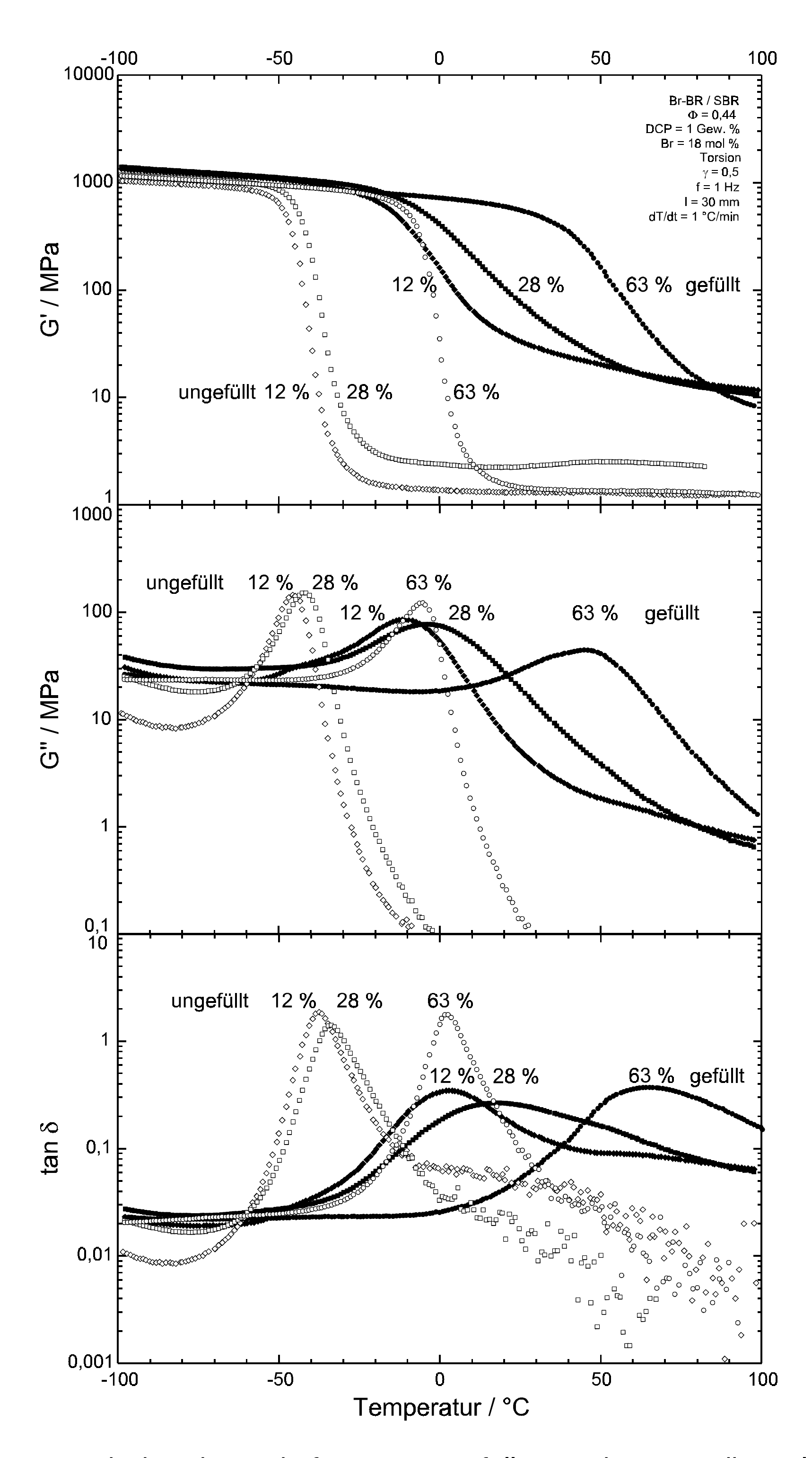


Abb. 161: Dynamische Eigenschaften von ungefüllten und Br-BR-Mikrogel-gefüllten SBR-Vulkanisaten in Abhängigkeit der Temperatur und des SBR-Vinylgehalts (Φ = 0,44). Der SBR-Vinylgehalt wird in der Abbildung in mol % angegeben.

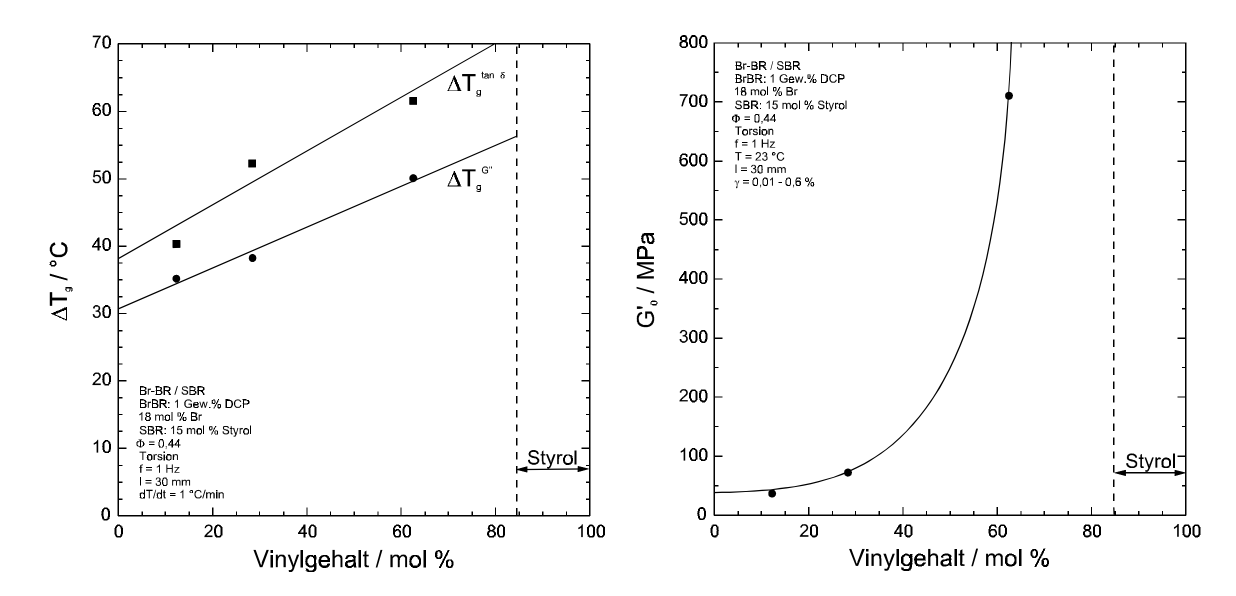


Abb. 162: Differenz der Matrix-T_g von ungefüllten und Br-BR-Mikrogel-gefüllten SBR-Vulkanisaten in Abhängigkeit des SBR-Vinylgehalts (Φ = 0,44).

Abb. 163: Dynamischer Speichermodul (Torsion, 23 °C) Br-BR-Mikrogel-gefüllter SBR-Vulkanisate in Abhängigkeit des SBR-Vinylgehalts (Φ = 0,44).

Die Dehydrobromierung schafft während der Vulkanisation aktive Zentren auf der Oberfläche des Mikrogels (und eventuell mobile Radikale), die eine chemische Vernetzung von Matrix und Mikrogel bewirken. Eine hierdurch hervorgerufene chemische Anbindung des Mikrogels an den Matrixkautschuk leistet eine Verstärkung zusätzlich zum hydrodynamischen Beitrag des Mikrogels, da sie zu einer Vergrößerung des effektiven Füllstoffvolumenbruchs führt. Das Ausmaß einer solchen Anbindung steigt mit dem Bromierungsgrad, also der Anzahl der potentiellen Vernetzungsstellen, an. Zur Verdeutlichung des Effekts wurden in diesem Experiment Br-BR-Mikrogele mit einem sehr hohen Bromierungsgrad ausgewählt. Der hohe Bromierungsgrad führt allerdings dazu, daß die erhaltenen Vulkanisate übervernetzt sind und keine Gummielastizität mehr zeigen.

Radikalfänger

Neben dem bereits beschriebenen Einfluß des Bromierungsgrads und des Matrixvinylgehalts auf die chemische Bindung des Mikrogels an die Kautschukmatrix zeigen auch Radikalfänger (IPPD und TMQ) eine Wirkung auf die radikalische Covernetzung. Abbildung 164 zeigt am Beispiel eines SBR-Vulkanisats mit einem niedrigen Matrixvinylgehalt (12 mol %) und einem hohen Bromierungsgrad des Mikrogels (24 mol %), daß der Hauptglasübergang der Kautschukmatrix nach der Vulkanisation zu einer höheren Temperatur verschoben ist (ΔT_g = 33 °C). Eine "Tieftemperaturschulter" des G"- und tan δ-Maximums weist auf die Existenz eines geringen SBR-Anteils hin, der nicht der radikalischen Vernetzung unterliegt. Werden zusätzlich Radikalfänger eingesetzt, so erfolgt der Glasübergang des Vulkanisats gegenüber dem ungefüllten Vulkanisat nur wenig verändert. Die geringe Verschiebung der Glasstufe zu einer höheren Temperatur (ΔT_g = 5 °C) ist ein Beleg für die chemische Bindung zwischen Mikrogel und Kautschukmatrix, die jetzt wie erwünscht nur im direkten Bereich der Phasengrenze erfolgt.

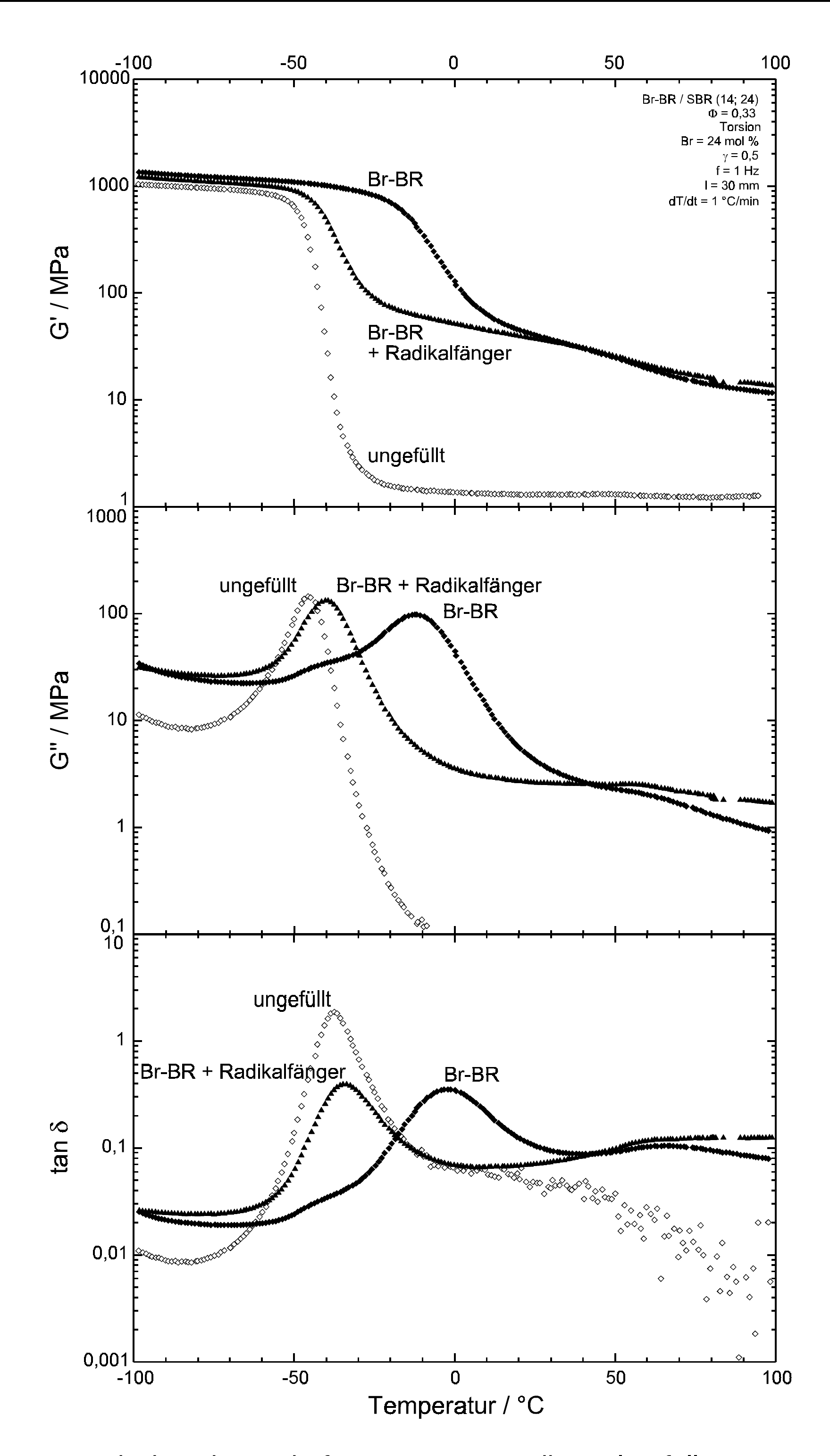


Abb. 164: Dynamische Eigenschaften von Br-BR-Mikrogel-gefüllten SBR-Vulkanisaten in Abhängigkeit der Temperatur und der Radikalfängerdosierung (Φ = 0,33).

Abbildung 165 zeigt das Zugverhalten der besprochenen Vulkanisate. Der Modul des radikalfängerfreien Vulkanisats liegt deutlich über dem des radikalfängerhaltigen Vulkanisats. Die Wirksamkeit der Radikalfänger ist ein Nachweis für den radikalischen Charakter der Dehydrohalogenierung. Zur Erzielung einer chemischen auf das Gebiet der Phasengrenze beschränkten Anbindung ist es natürlich sinnvoller, auf Radikalfänger zu verzichten und weniger bromierte Br-BR-Mikrogele zu verwenden.

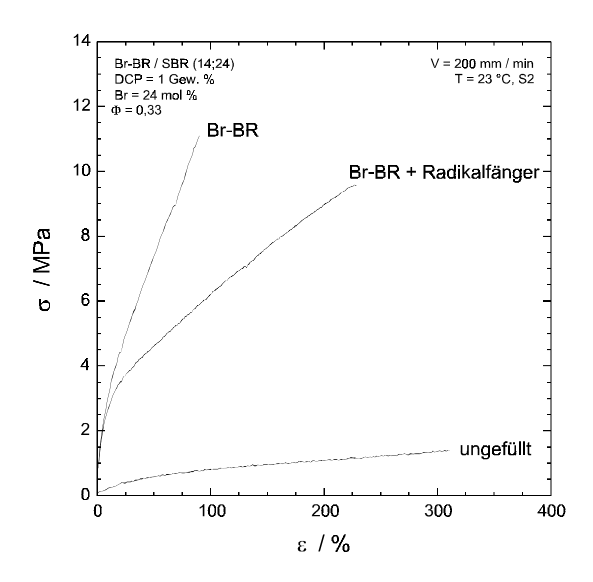


Abb. 165: Zugversuch an Br-BR-Mikrogel-gefüllten SBR-Vulkanisaten ($\Phi = 0{,}33$) in Gegenwart und Abwesenheit von Radikalfängern.

Zusammenfassend zeigt sich, daß die Besonderheit des Br-BR-Mikrogels in der Labilität der C-Br-Bindung besteht. Diese kann bei der Vulkanisation von Polydienen zu einer Covulkanisation zwischen dem Füllstoff und der Kautschukmatrix genutzt werden. Eine unter Vulkanisationsbedingungen eingeleitete thermische Dehydrobromierung liefert Radikale, die zusätzlich zur S-Vulkanisation für eine Anbindung der Mikrogele an die Polydienmatrix sorgen. Eine ähnliche Anbindung kann mit azofunktionalisierten Mikrogelen erzielt werden, deren Azogruppen bei der Vulkanisation durch thermolytische Spaltung ebenfalls Radikale bilden [251]. Die Anbindung wird durch besonders reaktive Vinylgruppen in der Kautschukmatrix gefördert. Wegen des radikalischen Charakters der Reaktion inhibieren Radikalfänger (IPPD, TMQ) die Reaktion. Aus der Änderung der Temperaturabhängigkeit des Speicher- bzw. des Verlustmoduls folgt, daß bei einem hohen Vinylgehalt eine durchgehende Vernetzung der Matrix erreicht werden kann. Bei Verwendung eines SBR-Kautschuks mit einem niedrigen Vinylgehalt deutet im Thermogramm eine Schulter des Verlustmodulmaximums an, daß in diesem System auf das Mikrogel aufgepfropfter Matrixkautschuk neben ungepfropftem Kautschuk vorliegt. Ein wesentlicher Verstärkungsbeitrag gering vernetzter Mikrogele resultiert aus der Zunahme ihrer Steifigkeit, wenn die Bromierung zu einem Anstieg der Glasübergangstemperatur im Gebrauchstemperaturbereich führt.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene polymere und konventionelle Füllstoffe bezüglich ihrer elastomerverstärkenden Eigenschaften untersucht. Hierzu wurden polymere Modellfüllstoffe (Mikrogel) mit einer sphärischen Gestalt und einer engen Partikelgrößenverteilung hergestellt. Es wurde eine gezielte Variation des Durchmessers, der Glasübergangstemperatur und der chemischen Struktur vorgenommen. Harte Mikrogelpartikel (hohe Glasübergangstemperatur) erreichen das Verstärkungsniveau der konventionellen Füllstoffe Ruß und Kieselsäure. Unabhängig von der Partikelmorphologie, bilden alle untersuchten Füllstoffe oberhalb eines kritischen Füllstoffvolumenbruchs ein Partikelnetzwerk, das bei geringer Deformation zur Verstärkung der Vulkanisate führt. Oberhalb des Gelpunkts besteht bei harten Partikeln eine Abhängigkeit des Speichermoduls gefüllter Vulkanisate vom Füllstoffvolumenbruch entsprechend einer Potenzfunktion mit dem Exponenten von 3,5. Unterschiede im Verstärkungsverhalten können auf die Größe, Härte und die chemische Oberflächenstruktur (Partikel-Partikel- und Partikel-Matrix-Wechselwirkung) der Partikel zurückgeführt werden.

Bei den verwendeten polymeren Füllstoffen handelt es sich um vernetzte Nanopartikel auf Basis von Poly(butadien), Poly(acrylnitril-co-butadien) und Poly(styrol). BR- und NBR-Mikrogele wurden durch eine radikalische Vernetzung der entsprechenden Latices synthetisiert. Ihre Glasübergangstemperatur kann in Abhängigkeit von der gewählten Peroxiddosierung über die Vernetzungsdichte eingestellt werden. Hierdurch können entropie- bis energieelastische Partikel hergestellt werden. Nicht umgesetzte Doppelbindungen erlauben eine weitergehende Funktionalisierung (Bromierung) des Mikrogels und führen bei der Vulkanistion zu einer Covulkanisation zwischen den Partikeln und der Kautschukmatrix. Gegenüber dem Kautschuk inerte PS-Mikrogele wurden durch eine vernetzende Emulsionscopolymerisation von Styrol und Divinylbenzol synthetisiert. Reaktive und unreaktive Füllstoffe wurden zusätzlich durch eine Modifizierung der Kieselsäure mit Oligobutadienylpfropfgruppen und Alkylpfropfgruppen mit variierender Kettenlänge hergestellt.

Mittels einer Variation der Partikelhärte wurde gezeigt, daß eine Verstärkung von gefüllten Vulkanisaten nur mit Partikeln erreicht wird, die eine große Härtedifferenz zur weichen Kautschukmatrix aufweisen. Da die Härte der Partikel eine Funktion ihrer Vernetzungsdichte (Glasübergangstemperatur) ist, können die physikalischen Eigenschaften BR-Mikrogel-gefüllter Vulkanisate durch die Wahl eines definiert vernetzten Mikrogels gezielt eingestellt werden. Bei geringer Deformation kann die Dämpfung eines Vulkanisats mit einem Mikrogel optimiert werden, dessen Glasübergang im Schwingungsspektrum bei der Frequenz der zu dämpfenden Schwingung erfolgt.

Durch eine Variation des Partikeldurchmessers und Füllstoffvolumenbruchs konnte an PS-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten gezeigt werden, daß die dynamischen Vulkanisateigenschaften eine Funktion des Interpartikelabstands sind. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Bildung des verstärkenden Füllstoffnetzwerks wegen des geringen Abstands zwischen den Partikeln durch Adhäsionskräfte kurzer Reichweite hervorgerufen wird.

Direkt verknüpft mit dem Partikeldurchmesser und dem Füllstoffvolumenbruch ist die Phasengrenzfläche, deren Größe und chemische Struktur das Niveau der Verstärkung der zweiphasigen elastomeren Werkstoffe beeinflußt. Es wurde gezeigt, daß eine adsorptive Kautschukimmobilisierung in Abhängigkeit von der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung zu einer Zunahme des verstärkend wirksamen Füllstoffvolumens führt. Der Anteil des Immobilisats kann, bei der Stärke der Immobilisatschicht von 2 bis 4,5 nm, bis zu 29 % des Vulkanisatvolumens betragen.

Der Einfluß der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung auf die dynamischen Vulkanisateigenschaften wurde an Systemen mit idealer oder schlechter Wechselwirkung untersucht. Es wurde gezeigt, daß der Gelpunkt umgekehrt proportional zur Grenzflächenspannung zwischen den Komponenten ist. Bei einer idealen Verträglichkeit wird der Füllstoff wegen der geringen Grenzflächenspannung gut vom Kautschuk benetzt, so daß die Bildung der Partikel-Partikel-Kontakte des Füllstoffnetzwerks erst bei einem hohen Füllstoffvolumenbruch erfolgt. Ein unpolarer Füllstoff (BR-Mikrogel) ruft daher in einer BR-Matrix nur eine geringe Verstärkung hervor. In polaren Systemen, in denen eine gute Verträglichkeit und starke polare Bindung zwischen dem Füllstoff und dem Kautschuk besteht, kompensiert die Verstärkung, die sich durch die festere Matriximmobilisierung ergibt, die geringe Verstärkung des Füllstoffnetzwerks. Ein NBR-Mikrogel ruft deshalb in einer NBR-Matrix eine höhere Verstärkung als in einer BR-Matrix hervor.

Am Beispiel eines reaktiven Füllstoffs wurde gezeigt, daß kovalente Füllstoff-Matrix-Bindungen die physikalischen Vulkanisateigenschaften bei großen Deformationen verbessern. Da chemische Bindungen eine größere Bindungsstärke als physikalische Bindungen aufweisen, können chemische Füllstoff-Matrix-Bindungen bei großer Deformation die Zerstörung des Füllstoffnetzwerks und ein Abgleiten der Polymerketten von der Füllstoffoberfläche im Gegensatz zu physisorptiven Füllstoff-Matrix-Bindungen vermindern.

Neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten beeinflußt auch die Füllstoffdispersion die mechanischen Vulkanisateigenschaften. Die Dispersion ist jedoch nicht nur eine Funktion der Mischparameter (Druck, Zeit, Temperatur) sondern hängt in hohem Maße auch von den Eigenschaften der zu mischenden Komponenten (Verträglichkeit, Viskosität) ab. Es wurde gezeigt, daß eine Adsorption von Vernetzungschemikalien auf der Oberfläche des Füllstoffs in Kieselsäuremischungen zu einer geringeren Vernetzungsdichte im Vulkanisat führt. Die Adsorbatmenge ist hierbei abhängig von dem dispergiert im Kautschuk vorliegenden Füllstoff, so daß die Füllstoffdispersion auch indirekt die physikalischen Eigenschaften gefüllter Vulkanisate beeinflußt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die mechanischen Eigenschaften gefüllter Vulkanisate in komplexer Form von vielen chemischen, physikalischen und prozeßtechnischen Parametern geprägt werden, die sich zum Teil gegenseitig beeinflussen. Sollen Vulkanisate mit definierten und vorhersagbaren mechanischen Eigenschaften hergestellt werden, so ist hierzu die Kenntnis und Kontrolle aller relevanten Einflußgrößen notwendig. Mittels gezielt maßgeschneiderter Füllstoff-Kautschuk-Modellsysteme wurde der Einfluß und die Wirkung der relevanten Parameter detailliert herausgearbeitet. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich direkt auf die konventionellen

Füllstoffe übertragen und erlauben ein besseres Verständnis der Ruß- und Kieselsäureverstärkung von Praxismischungen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Reagenzien, Polymere und Füllstoffe

5.1.1 Reagenzien

5.1.1.1 Feinchemikalien

Aceton	Fluka Chemie AG, ≥ 99 % (purum)
Brom	Fluka Chemie AG, ≥ 99,5 % (puriss.)
Divinylbenzol	Fluka Chemie AG, 70 - 85 % (techn.), Isomerengemisch
1-Hexen	Fluka Chemie AG, ~ 98 % (purum)
Kaliumperoxodisulfat	Fluka Chemie AG, > 99 % (puriss.)
Methanol	CG-Chemikalien, 99,8 % (rein)
Natriumchlorid	Akzo Nobel Salz GmbH, (techn.)
Natriumdodecylsulfat	Fluka Chemie AG, ≥ 97 % (purum)
Natriumhydrogencarbonat	Fluka Chemie AG, ≥ 99,7 % (puriss.)
Styrol	Fluka Chemie AG, > 99 % (purum)
Trichlormethan	Riedel-de-Haen Laborchemikalien GmbH u. Co. KG, > 99,8 %

5.1.1.2 Vulkanisationschemikalien

N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid	Bayer AG, Vulkacit CZ, ≥ 95 % CBS, Beschleuniger
Dicumylperoxid	Akzo Chemicals, Perkadox PC, 99 % Bis-[α,α-dimethylbenzyl]-peroxid
N-Isopropyl-N'-phenylphenylendiamin	Bayer AG, Vulkanox 4010 NA, ≥ 95 % IPPD, Alterungsschutz
Schwefel	Solvay Barium Strontium GmbH, Mahlschwefel (löslich, rhombisch), ≥ 99,95 %
Stearinsäure	Henkel KG, Edenor ST 4 A, techn., Gemisch aus Palmitin- und Stearinsäure mit geringen Anteilen an Ölsäureanteilen (Stearin Jodzahl 4), Aktivator
2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin	Bayer AG, Vulkanox HS, ≥ 95 % TMQ, Alterungsschutz
Zinkoxid	Grillo Zinkoxid GmbH, Zinkweiß Rotsiegel, 99,6 %, Aktivator

5.1.2 Polymere

5.1.2.1 Latices

Die Löslichkeitsparameterwerte werden mit den mikrostrukturellen und chemischen Daten nach einer von PETERSEIM, SCHUSTER et al. und ISSEL [114, 115, 133] abgeleiteten Beziehung (Gl. 16) berechnet (Tab. 13, Kap. 3.5.1.3):

$$\delta = [17170 - 6{,}9(V) + 152{,}2(ACN)](J^{0,5}m^{-1,5}) \qquad \text{(Gl. 16)}$$

Die Variablen V und ACN bezeichnen den Vinyl- und Acrylnitrilgehalt des Latex in Gewichtsprozent. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgt elektronenmikroskopisch an DCP vernetzten Partikeln (Kap. 5.3.2).

Tab. 13: Charakterisierung der verwendeten Latices.

Kautschuk Handelsname, Hersteller	Chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur Gew. %			$\delta_{kalk.}$ $J^{0,5}m^{-1,5}$	Feststoffgehalt Gew. %	pH-Wert
	Butadien		Acrylnitril			
	1,2-B	1,4-B	ACN			
BR WEL1, Bayer AG	19	81	0	17041	39,2	9 - 10
NBR Perbunan NT 3445, Bayer AG	12	54	34	22260	14,3	11,3

5.1.2.2 Kautschuke

Die Charakterisierung der verwendeten Kautschuke ergibt sich für die chemischen und mikrostrukturellen Daten aus den Produktdatenblättern der genannten Hersteller. Entsprechend der Nomenklatur xBR (V;X) wird bei den Copolymeren des Butadiens der Vinylgehalt V und der Comonomergehalt X im Namenskürzel in Gewichtsprozent angegeben. Die Löslichkeitsparameterwerte werden mit den mikrostrukturellen und chemischen Daten und einer von PETERSEIM, SCHUSTER et al. und ISSEL [114, 115, 133] abgeleiteten Beziehung berechnet (Gl. 16). Die Daten der MOONEY-Viskosität, Glasübergangstemperatur und Dichte sind gemessen (Tab. 14, Kap. 3.5.1.3).

$$\delta = [17170 - 6{,}9(V) + 27{,}2(S) + 152{,}2(ACN)](J^{0,5}m^{-1,5}) \qquad \text{(Gl. 16)}$$

Die Variablen V, S und ACN bezeichnen den Vinyl-, Styrol- und Acrylnitrilgehalt des BR, SBR oder NBR in Gewichtsprozent.

Tab. 14: Charakterisierung der verwendeten Kautschuke.

Kautschuk Handelsname, Hersteller	Chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur				MOONEY-Viskosität (ML1+4 100 °C)	T_g Vulkanisat	$\delta_{kalk.}$	Dichte
	Gew. %				ME	°C	$J^{0,5}$ / $m^{1,5}$	g / mL
NR (Crepe1) Crepe 1, Weber u. Schaer GmbH	1,4-cis-Isopren: 100				93	-61	16665	0,907
NR (CV50) SMR CV50, Weber u. Schaer GmbH	1,4-cis-Isopren: 100				67	-61	~16665	0,911
	Butadien		Styrol	Acryl-nitril				
	1,2-B	1,4-B	S	ACN				
L-BR (80;0) Buna VI 80-0 HM, Bayer AG	80	20	--	--	62	-25	16618	0,887
E-BR (19;0) E-BR 8405, Ameripol Synpol Corp.	19	81	--	--	56	-75	17041	0,893
L-BR (2;0) Buna CB 23, Bayer AG	2	98	--	--	52	-105	17156	0,898
L-SBR (45;15) Buna VSL 4515-0, Bayer AG	45	40	15	--	50	-37	17268	0,919
L-SBR (55;25) Buna VSL 5525-0, Bayer AG	55	20	25	--	47	-5	17471	0,929
L-SBR (25;25) Buna VSL 2525-0, Bayer AG	25	50	25	--	52	-43	17678	0,932
E-SBR (14;24) Intol 1500, Enichem SpA	14	62	24	--	53	-46	17710	0,934
L-SBR (8;25) Buna SL 25-0, Bayer AG	8	68	25	--	43	-57	17798	0,931
E-NBR (15;18) Perbunan NT 1845, Bayer AG	15	67	--	18	43	-47	19818	0,935
E-NBR (13;28) Perbunan NT 2845, Bayer AG	13	59	--	28	43	-30	21330	0,959
E-NBR (12;35) Perbunan NT 3445, Bayer AG	12	53	--	35	46	-22	22404	0,972
E-NBR (12;34) Perbunan NT 3465, Bayer AG	12	54	--	34	69	-21	22260	
E-NBR (11;39) Perbunan NT 3945, Bayer AG	11	50	--	39	49	-15	23027	

5.1.2.3 Flüssigkautschuk

Zur Pfropfung auf Kieselsäure wird ein oligomeres Pentakis(trimethoxysilyl)-poly(butadien), der Firma Creanova Spezialchemie GmbH, vom Typ Polyvest 25 verwendet. Es enthält 5,0 Trimethoxygruppen pro Polymerkette. Das gelpermeationschromatographisch bestimmte Molmasse dieses Oligomers beträgt M_w = 6564 g / mol (Cyclohexan, Poly[1,4-cis-isopren] zur Kalibrierung). IR-Spektren zeigen, daß es sich hauptsächlich um 1,4-verknüpftes Poly(butadien) handelt.

FT-IR:	(s)	3007 cm^{-1}	olefinische CH-Valenzschwingung
	(s)	2934 cm^{-1}	aliphatische CH_2-Valenzschwingung
	(s)	2841 cm^{-1}	aliphatische CH_2-Valenzschwingung
	(m)	1654 cm^{-1}	unkonjugierte, olefinische CC-Schwingung
	(s)	1451 cm^{-1}	aliphatische CH_2-Deformationsschwingung
	(s)	1192 cm^{-1}	undefiniert “Fingerprint”
	(s)	1091 cm^{-1}	undefiniert “Fingerprint”
	(s)	967 cm^{-1}	olefinische CH-Deformationsschwingung (trans)
	(w)	912 cm^{-1}	vinylische CH-Deformationsschwingung
	(s)	804 cm^{-1}	olefinische CH-Deformationsschwingung
	(s)	738 cm^{-1}	olefinische CH-Deformationsschwingung (cis)

Elementaranalyse:

C: 81,62 Gew. %
H: 10,96 Gew. %
Si: 2,17 Gew. %

5.1.3 Füllstoffe

5.1.3.1 Ruß

Zur Untersuchung der Volumenbruchabhängigkeit der Verstärkung wird der unbehandelte Ruß Corax N115 verwendet (Tab. 15). Der Ruß N115D kommt bei der Untersuchung der Wechselwirkung mit verschiedenen Kautschuken zum Einsatz. Zur Entfernung von Beiprodukten und Bindern (Granulierungsprozeß) wird an ihm eine Soxhletextraktion mit einem Methanol/Wasser-Gemisch und Toluol, jeweils gefolgt von einer Vakuumtrocknung, durchgeführt.

Tab. 15: Charakterisierung der verwendeten Ruße [252, 253, 254].

Ruß Hersteller		Corax N115 Degussa-Hüls AG	N115D Columbian Carbon GmbH
Primärpartikeldurchmesser[1]	nm	11 - 19	11 - 19
spezifische Oberfläche (CTAB)[2]	m^2 / g	128	--
spezifische Oberfläche (N_2)[3]	m^2 / g	145	--
spezifische Oberfläche (STSA)[4]	m^2 / g	--	122
Iod-Adsorption[5]	mg / g	160	153
DBP-Adsorption[6]	mL / 100 g	113	113
24M4-DBP-Adsorption[6]	mL / 100 g	97	96
Tint Strength	%	123	123
Veraschungsrückstand	Gew. %	max. 0,50	max. 0,75
Feuchtigkeit	Gew. %	max. 1,0	max. 1,5

1: Der Primärpartikeldurchmesser ergibt sich aus der ASTM-Klassifizierung der Ruße [255].
2: Bestimmt durch Adsorption von Cetyltrimethylammoniumbromid
3: Bestimmt durch Stickstoffadsorption
4: Bestimmt durch Stickstoffadsorption (Statistical Thickness Surface Area)
5: Adsorption von Iod
6: Adsorption von Bis-n-dibutyl-phthalat

5.1.3.2 Kieselsäure

Tab. 16: Charakterisierung der verwendeten Kieselsäuren [256, 257, 258].

Kieselsäure Hersteller		Ultrasil VN3 Gr Degussa-Hüls	Ultrasil 7000 Gr Degussa-Hüls
Primärpartikeldurchmesser	nm	5 - 28 14	5 - 28 14
spezifische Oberfläche (CTAB)[1]	m^2 / g	165	160
spezifische Oberfläche (N_2)[2]	m^2 / g	175	175
24M4-DBP-Adsorption[3]	mL / 100 g	175	240
Silanolgruppendichte	OH-Gruppen / nm^2	3,51	3,36
Sears-Zahl[4]	mL NaOH / 5 g	27	15
pH-Wert		6,2	6,8
Trocknungsverlust (ISO 787/9)	Gew. %	5,5	6,5
SiO_2-Gehalt	Gew. %	98	$\geq$ 97

1: Bestimmt durch Adsorption von Cetyltrimethylammoniumbromid
2: Bestimmt durch Stickstoffadsorption nach dem BET-Verfahren
3: Adsorption von Bis-n-dibutyl-phthalat
4: Titration mit 0,1 N Natronlauge nach SEARS

5.2 Meßgeräte und Methoden

5.2.1 FT-IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren werden mit den Spektrometern 60SX und Nexus 470 der Firma Nicolet Instruments Corp. erstellt. Hierzu werden mit den Mikrogelen KBr-Preßlinge hergestellt. Die schlechte Dispersion der Mikrogele im Preßling läßt keine quantitative Auswertung zu und macht eine Basislinienkorrektur notwendig. Spektren von Vulkanisaten und Kautschuken werden mittels der ATR-IR-Technik (Attenuated Total Reflexion - Abgeschwächte Totalreflexion) unter Verwendung von Germanium Einkristallen hergestellt.

5.2.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen werden durch die analytischen Laboratorien Prof. Dr. H. Malissa und G. Reuter GmbH in Lindlar durchgeführt.

Die C- und H-Bestimmung erfolgt mit einem Perkin-Elmer Analyzer 240 in Anlehnung an das Pregl-Dumas-Verfahren. Hierbei wird die Probe in reinem Sauerstoff quantitativ verbrannt und die Reaktionsprodukte Kohlendioxid und Wasser an Natriumhydroxid und Magnesiumperchlorat gebunden und gravimetrisch bestimmt. Die Genauigkeit des Verfahrens wird bei festen, organischen Substanzen mit ± 0,2 Gew. % angegeben.

Die Br-Bestimmung erfolgt durch Verbrennung nach Schöninger (Aufschluß nach DIN 53 474, Abschnitt 5.3) mit einer Wasserstoffperoxid- und Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol / L) zur Absorption. Anschließend erfolgt eine elektrometrische Titration mit einer Standard-Silbernitratlösung (DIN 53 474). Bei Bromierungsgraden von mehr als 20 Gew. % wird die Genauigkeit der Methode mit ± 0,3 Gew. % angegeben.

Die O-Bestimmung erfolgt mit einem Gerät CHN-O-Rapid der Firma Heraeus, das nach einem modernisierten Schütze-Verfahren arbeitet. Hierbei wird die Probe bei einer Temperatur von 1120 °C unter Helium-Schutzgas in Gegenwart von gereinigtem Gasruß pyrolysiert. Das hierbei entstehende Gemisch aus CO und CO_2 wird durch Natriumhydroxid von Begleitgasen wie HCl und H_2S befreit, durch Kupfer (650 °C) von Schwefelverbindungen befreit und anschließend durch Kupferoxid vollständig zu CO_2 oxidiert. Nach einer Trocknung wird das Kohlendioxid mit einem Molekularsieb quantitativ vom Trägergas abgetrennt. Die Bestimmung des Kohlendioxids erfolgt nach einer thermischen Desorption mit einem kalibrierten Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit Integrator. Die Genauigkeit der Methode wird je nach Sauerstoffgehalt mit 0,05 % abs. (< 1 Gew. % O), 0,2 % abs. (> 1 Gew. % O) und 0,3 % abs. (> 5 Gew. % O) angegeben.

Die Si-Bestimmung an organischen Proben erfolgt nach einem Aufschluß mit Natriumperoxid und Natriumcarbonat. Die gebildete Schmelze wird durch Kochen in Wasser gelöst, gegen Kongorot neutralisiert und mit Schwefelsäure angesäuert. Die Bestimmung erfolgt mittels Atomabsorptionsspektroskopie (DIN 51 401, 251,6 nm, Spaltbreite 0,7 nm, Lachgas-Acetylen-Flamme) unter Verwendung eines Untergrundkompensators und Subtraktion eines probengleich aufgearbeiteten Blindwerts.

5.2.3 Differentielle Leistungskalorimetrie (DSC)

Thermogramme werden mit einem Kalorimeter der Firma TA Instruments Corp. Typ Modulated DSC 2920 aufgenommen. Die Kalibrierung erfolgt mit der bekannten Wärmekapazität von Saphir- und Indiumproben. 10 mg der Probe werden in gasdichte Aluminiumpfännchen eingewogen, im Kalorimeter auf -130 °C abgekühlt und mit einer Heizrate von 10 °C / min unter einem N_2-Gasstrom von 40 mL / min aufgeheizt. Die Glasumwandlungstemperatur wird mit der 6-Punkt-Methode durch manuelles Anlegen von drei Geraden an die Stufe der Glasumwandlung bestimmt. Hierbei wird die Glasumwandlungstemperatur als Temperaturmittel der mittleren Gerade angegeben.

5.2.4 Thermogravimetrie (TGA)

Die thermische Beständigkeit von Polymeren wird mit einem Gerät der Firma TA Instruments Corp. vom Typ High Resolution TGA 2950 untersucht. Die Temperaturkalibrierung erfolgt mit Metallegierungen (reines Nickel und Aluminiumnickel) bekannter Curietemperatur. Die Messungen werden bei 30 °C beginnend mit einer Heizrate von 10 °C / min, mit 20 mg Probe durchgeführt. Hierbei wird die Probenkammer permanent mit einem Strom von 60 mL / min Stickstoff gespült. Bei der Temperatur von 550 °C erfolgt die Umschaltung eines Zusatzgasstroms von Stickstoff auf technische Luft, zur oxidativen Zersetzung unpyrolysierter Rückstände.

5.2.5 Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Elektronenmikroskopische Aufnahmen werden mit einem Transmissionselektronenmikroskop TEM 902 der Firma Zeiss mittels der ESI-Technik (Electron Spectroscopic Imaging) bei 23 °C durchgeführt. Hierbei werden nur elastisch gestreute Elektronen abgebildet. Zusätzlich wird der Kontrast durch die Verwendung eines Spalts verbessert. Die mikroskopischen Aufnahmen der Mikrogele werden mit einer Beschleunigungsspannung von 50 kV erzeugt, für Ruß, Kieselsäure und Ultradünnschnitte werden 80 kV verwendet. Die mikroskopischen Bilder werden mit einer CCD-Kamera aufgenommen und mit der elektronischen Bildverarbeitungssoftware EsiVision TV der Firma SIS bearbeitet. Nach einer Kalibrierung der Vergrößerungsstufen des TEM mittels verschiedener Standards kann ein Skalierungsbalken in die Bilder eingeblendet werden und in einem weiteren Schritt die Größe von Objekten mit dem zugehörigen Modul Leo Analysis 2.11 bestimmt werden. Als Größenstandards dienen Liniengitter (463 nm), PS-Latex-Partikel (PdPt beschichtet, 220 nm) und die Abstände der Kupferphthalocyanin-Kristallebenen (1,03 nm).

Zur Betrachtung von Mikrogelen werden ihre Latices sehr stark mit Wasser verdünnt, auf Kohlenstoff beschichtete Kupfernetze (300 mesh) getropft, kurz an der Luft getrocknet und frisch in das TEM eingeschleust. Es resultieren Aufnahmen, auf denen bei genügender Verdünnung separierte Partikel neben Agglomeraten sichtbar sind. Zur Bestimmung der Partikelgröße werden circa 20 Aufnahmen gemacht und der Durchmesser aller hierauf sichtbaren Partikel (circa 200 bis 300) mit der oben genannten Software bestimmt. Es wird die arithmetisch mittlere Größe berechnet und eine Partikelgrößenverteilung erstellt.

Ruß- und Kieselsäureproben werden in Methanol dispergiert und 30 Sekunden im Ultraschallbad geschwenkt. Nach der Ultraschallbehandlung wird von der Dispersion ein Tropfen abgenommen und auf ein Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz pipettiert. Nach einer kurzen Lufttrocknung wird das Netz in das Mikroskop eingeschleust.

Zur Betrachtung von Vulkanisaten werden Dünnschnittproben von maximal 80 nm Dicke mit einem Kryo-Ultramikrotom der Firma Reichert-Jung vom Typ Ultracut FC4E an verglasten Proben (-100 °C) hergestellt. Hierzu wird ein Glasmesser verwendet, das mit einem Wasser/DMSO-Gemisch auf circa -20 °C gekühlt wird. Die Dünnschnitte schwimmen in einem auf der Messeroberseite befindlichen Trog auf der Kühlflüssigkeit und werden auf Kupfernetze übertragen, an der Luft einen Tag getrocknet und mit dem TEM mikroskopiert.

5.2.6 Bestimmung der MOONEY-Viskosität

Die Bestimmung der MOONEY-Viskosität der Rohkautschuke erfolgt in Anlehnung an DIN 53 523 ohne die dort vorgeschriebene Probenvorbereitung mit einem MOONEY-Viskosimeter der Firma Monsanto, Typ MV 2000 E. Die maximal detektierbare Viskosität beträgt 200 ME. Die Messung erfolgt nach einer 15-minütigen Vortemperierung des Geräts mit einer Drehzahl von 2 U / min. Es wird mit einem großen Rotor bei 100 °C ein ML (1 + 4) 100 °C-Test mit einer einminütigen Vortemperierung der Probe im Gerät und vierminütiger Meßdauer durchgeführt. Hierzu werden 30 g Kautschuk direkt vom Ballen entnommen und je zur Hälfte ober- und unterhalb des Rotors, unter Gebrauch von zwei Doppellagen Poly(ethylenterephthalat)- und Poly(amid)folie (Dicke 0,023 mm), plaziert.

5.2.7 Bestimmung der Kautschukdichte

Die Dichte der Rohkautschuke wird entsprechend DIN 53 479 nach dem Auftriebsverfahren in Isopropanol bei 23 °C bestimmt. Es erfolgt eine Mittelung über drei Messungen je Kautschuk.

5.2.8 Rezeptur der Vulkanisate

Die Vernetzung der Vulkanisate erfolgt durch eine CBS-beschleunigte Schwefelvulkanisation. Entsprechend der in Tabelle 17 aufgelisteten Dosierung des Vernetzungssystems handelt es sich um eine semieffiziente Schwefelvulkanisation [32].

Tab. 17: Rezeptur der Vulkanisate.

Mischungsbestandteile	Dosierung	Bemerkung
Kautschuk	100,0 phr	
Füllstoff	variabel	
Stearinsäure	2,0 phr	
Zinkoxid	3,0 phr	
Schwefel	1,8 phr	
Beschleuniger CBS	1,5 phr	
Radikalfänger TMQ	3,0 phr	in Br-BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten, wenn dieses gesondert genannt wird
Radikalfänger IPPD	3,0 phr	in Br-BR-Mikrogel-gefüllten Vulkanisaten, wenn dieses gesondert genannt wird

5.2.9 Mischtechnik

Alle Mikrogel- und Rußmischungen sowie die Mischungen zur Volumenbruchvariation der Kieselsäure werden auf zwei Laborwalzwerken verschiedener Größe hergestellt. Bei den Mikrogelmischungen kommt ein kleines Walzwerk der Firma Fries (Walzendurchmesser: 80 mm, Walzenlänge: 150 mm, Friktion, Wasserkühlung) und bei den Ruß- und Kieselsäuremischungen ein größeres Walzwerk der Firma Troester vom Typ WNU 1 (Walzendurchmesser: 100 mm, Walzenlänge: 250 mm, Friktion: 16 und 20 U / min , temperierbar) zum Einsatz. Das Mischen erfolgt bei allen Naturkautschuk- und Acrylnitrilkautschukmischungen auf einer kalten Walze. Zum Einarbeiten des Füllstoffs in BR- und SBR-Typen ist eine warme Walze erforderlich. Zur Variation des Volumenbruchs wird zuerst eine Grundmischung hergestellt, die den höchsten aller Füllstoff-Volumenbrüche aufweist. Nach dem Einarbeiten des Füllstoffs wird durch Rückwiegen, der durch "Davonspringen" verloren gegangene Füllstoff bestimmt und nachdosiert. Die anderen niedriger gefüllten Mischungen werden durch eine Verdünnung dieser Grundmischung hergestellt. Der Mischprozeß besteht 1. im Einarbeiten des Füllstoffs zur Grundmischung (35 min), 2. der Verdünnung eines Teils der Grundmischung mit Kautschuk (5 min), 3. der Dosierung von Zinkoxid und Stearinsäure (1 min), 4. der Dosierung von Schwefel und CBS (4 min) und 5. der Homogenisierung durch "Stürzen der Mischung über Kopf" (5 min). Sofort im Anschluß wird vulkametriert und dann vulkanisiert (keine zusätzliche Lagerzeit).

5.2.10 Innenmischer

Mit einem Innenmischer werden die Kieselsäure-gefüllten Mischungsreihen hergestellt, bei denen die Dispersion oder der Kautschuk variiert wird. Hierzu wird ein Innenmischer der Firma Haake, Typ Rheocord 90 und die Mischkammer Rheomix 600 E mit einem Kammervolumen von 60 cm^3, tangierenden Rotoren und Druckluftkühlung verwendet. Die Mischungen der Kautschukvariationsreihe werden einem vierstufigen Mischprogramm unterworfen, dessen erste drei Stufen bei 50 U / min, permanenter Kühlung und einem Füllgrad von 70 % mit dem Innenmischer durchgeführt werden. Hierbei wird der kalte Innenmischer mit Kautschuk, Zinkoxid und Stearinsäure gefüttert, die Mischzeit gestartet und der Mischer mit Kieselsäure beschickt. Der Stempel wird sofort geschlossen und

festgesetzt. Nach 40 min wird die Mischung ausgeworfen, zur Kühlung für eine Umdrehung über eine kalte Walze laufen gelassen und für 10 min im Gefrierschrank tiefgekühlt. In dieser Zeit wird auch der Mischer heruntergekühlt. In den sich sofort anschließenden beiden Mischstufen wird bei einer Mischdauer von zuerst 15 und dann 10 min ebenso gemischt und gekühlt. Direkt anschließend wird in der vierten Stufe ohne eine zuvor durchgeführte Tiefkühlung 10 min CBS und Schwefel auf einer kalten Walze eingemischt. Sofort nach Beendigung der vierten Stufe wird vulkanisiert und parallel vulkametriert (siehe Vulkametrie).

Zur Herstellung der Vulkanisate mit variierender Füllstoffdispersion wird der zuvor beschriebene Mischprozeß entweder durch ein Abkürzen verschlechtert oder es wird zu seiner Verbesserung die Temperatur durch eine Kühlung des Mischers mit flüssigem Stickstoff um 10 bis 15 °C heruntergesetzt. Zusätzlich werden höher gefüllte Mischungen hergestellt, die später in zwei weiteren, zehnminütigen Innenmischerstufen mit Kautschuk verdünnt werden.

5.2.11 Vulkametrie

Für jede Mischung wird mit einem Rheometer der Firma Monsanto Typ MDR 2000 E eine Vulkameterkurve erstellt und der Zeitpunkt des Drehmomentmaximums (t_{100}) bestimmt. Zur Auswertung wird das Programm Alpha 2000 R (Vers. 2.0) der Firma Scarabeus verwendet. Die Messungen erfolgen nach DIN 53 529 bei einer Temperatur von 160 °C, einer Frequenz von 1,67 Hz und einer Amplitude von $\pm$ 0,5 ° (γ = 6,98 %) unter Gebrauch von zwei Doppellagen Poly(amid-) und Poly(ethylenterephthalat)folie (Dicke 0,023 mm).

5.2.12 Vulkanisation

Die Vulkanisation von 2 mm starken Gummiplatten erfolgt in einer elektrisch beheizten Laborpresse der Firma J. Wickert & Söhne Typ WLP 63/3,5/3 in Stahlrahmen mit einem Preßdruck von 20 MPa und einer Temperatur von 160 °C. Zur Vermeidung von Luftblasen werden die Rahmen 10 % überfüllt, so daß beim Pressen Austrieb entsteht. Als Vulkanisationsdauer wird die Zeit des Drehmomentmaximums (t_{100}) der vulkametrischen Messung verwendet. Im Fall von hoch Kieselsäure-gefüllten Mischungen zeigt sich, außer bei der Verwendung von Naturkautschuk, nie ein Drehmomentmaximum. Nach dem Durchlaufen der schnellen Hauptvulkanisation, die mit einem großen Drehmomentanstieg verbunden ist, erfolgt ein weiterer, mehrstündig anhaltender geringer Anstieg des Drehmoments (bekannt als "Marching Modulus"). Dieses Verhalten resultiert mutmaßlich aus einer thermischen Desorption polarer Vernetzungschemikalien von der Oberfläche der ebenfalls polaren Kieselsäure und ist mit einem Diffusionsprozeß in die Kautschukmatrix verbunden. Bei Mischungen, die innerhalb von zwei Stunden kein Drehmomentmaximum in der vulkametrischen Messung zeigen, wird deshalb aus praktischen Erwägungen die Vulkanisationsdauer auf zwei Stunden festgesetzt. Es ist bei allen Mischungen gewährleistet, daß die Hauptvulkanisation innerhalb dieser zwei Stunden abgeschlossen ist. Zur schnellen und schonenden Entformung der Vulkanisate wird Backpapier verwendet.

5.2.13 Füllstoff-Dispersionsmessung

Die Bestimmung der Dispersion von Ruß und Kieselsäure in Vulkanisaten erfolgt mit einem am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. (Hannover) entwickelten lichtoptischen System DIAS (Dispersions Index Analyse System) [104]. Hierzu werden an Vulkanisaten mit einer Rasierklinge plane Schnittflächen erzeugt (Glanzschnitt), die mit einem Auflichtmikroskop betrachtet werden (Abb. 166). In frischem Zustand (keine Ausblühungen von Vulkanisationschemikalien oder Alterung) reflektiert das Polymer und der in ihm befindliche dispergierte Füllstoff das Licht und erscheint hell. Die nicht dispergierten Füllstoffpartikel (Ruß und Kieselsäure) hingegen erscheinen schwarz, da das Licht direkt an ihnen oder den von ihnen beim Schneiden, durch Herausreißen entstehenen Kratern, gestreut wird.

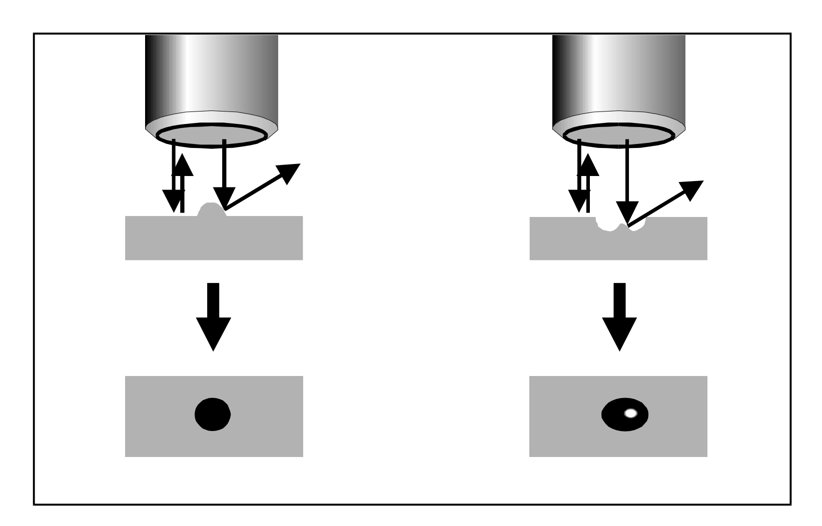


Abb. 166: Prinzipskizze der Auflichtmikroskopie an Glanzschnitten [104].

Das Mikroskopiebild (Mikroskop: Firma Jenoptik GmbH, Typ Jenavert) wird über eine CCD-Kamera (Firma Pulinex, Typ TM-860N) mit einer 150fachen Gesamtvergrößerung in ein PC-Bildanalyseprogramm digital eingelesen und ausgewertet. Die Kalibrierung erfolgt mit speziellen Mikrometermaßstäben (geritztes Glas). Zur Erkennung nicht dispergierter Füllstoffpartikel wird manuell eine Grauwertschwelle festgelegt, die die automatische Unterscheidung der Bildbereiche nicht dispergierter Füllstoffpartikel und des Polymers ermöglicht. Fehler durch Reflexionseffekte, wie Glanzpunkte auf den Füllstoffpartikeln und Schattenwurf von großen Partikeln oder Schnittriefen der Rasierklinge, müssen manuell korrigiert werden.

Anschließend wird das Bild automatisch auf ein Falschfarbenbild in Zweifarbdarstellung reduziert (Abb. 167), in dem die Fläche der erkannten Füllstoffpartikel weiß dargestellt wird. Die Auswertung erfolgt an 10 mikroskopischen Aufnahmen (601 x 460 µm) mit 150facher Vergrößerung. Hierbei liegt der untere lichtoptische Ausschluß der noch ausgewerteten Partikeldurchmesser bei ca. 6 µm. Die Berechnung des prozentualen Dispersionskoeffizients D erfolgt nach Gleichung 22.

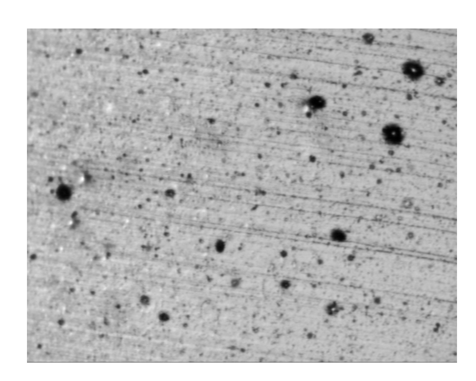
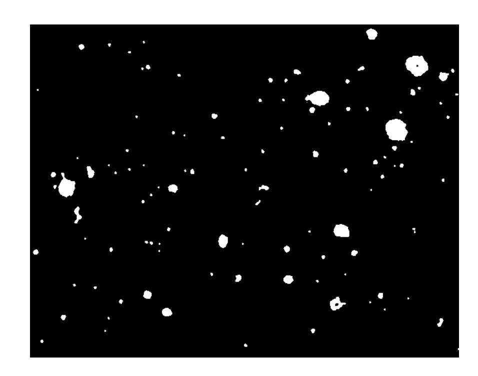



Abb. 167: Unbearbeitetes Mikroskopiebild und resultierendes Bild in Falschfarbendarstellung.

$$D = 100 - \frac{100 \cdot M \cdot V_{Vulkanisat} \cdot \sum A_{Partikel}}{N_{Bild} \cdot V_{Füllstoff} \cdot A_{Bild}} \quad \text{(Gl. 22)}$$

$$M = \frac{1}{(1 + 0{,}02139 \cdot DBP) \cdot 0{,}685} \quad \text{(Gl. 23)}$$

mit
- D: prozentualer Dispersionskoeffizient
- M: Medaliafaktor
- $V_{Vulkanisat}$: Vulkanisatvolumen
- $V_{Füllstoff}$: Füllstoffvolumen
- $A_{Partikel}$: Partikelfläche
- A_{Bild}: Bildfläche
- N_{Bild}: Anzahl der ausgewerteten Bilder

Der Medaliafaktor M ist ein Korrekturfaktor, der berücksichtigt, daß die detektierten Füllstoffpartikel auch inkorporierten Kautschuk enthalten. Für Ruß und Kieselsäure kann er aus der DBP-Zahl hergeleitet werden (Gl. 23). Der Medaliafaktor beträgt für Ruß N115 M = 0,43 und für Kieselsäure M = 0,44. Neben der Fläche der nicht dispergierten Partikel wird automatisch ihr Durchmesser bestimmt. Dieser ergibt sich für jeden Partikel als Mittelwert aus 24 Messungen unter Variation der Berechnungsachse in 15°-Schritten [259].

5.2.14 Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA)

5.2.14.1 Torsion

Dynamische Torsionsmessungen werden an Streifenproben mit einem Gerät RDA II der Firma Rheometrics durchgeführt (Abb. 168). Die Messung des amplitudenabhängigen Moduls erfolgt bei 23 °C (oder nach 20-minütiger Temperierung ohne Vorlast in der Klimakammer des Gerätes, wenn eine andere Meßtemperatur in der Abbildung angegeben wird) an Streifenproben mit einer Länge von 31,5 mm (Gesamtlänge 50 mm), einer Breite von 10 mm und einer Dicke von 2 mm mit einer Vorlast von 100 g. Bei der Messung wird mit der geringsten Verformung begonnen. Hierbei wird nach drei konstanten Verformungszyklen, je Amplitude oder Temperatur, der Meßwert am Maximum des Drehmoments und der Amplitude genommen. Die Berechnung des Speicher- und Verlust-

moduls G' (Gl. 26) und G'' (Gl. 27) erfolgt mit der Torsion γ (Gl. 24), der Spannung τ (Gl. 25) und dem Verlustwinkel δ.

$$\gamma = \frac{d}{l} \cdot \left(1 - 0{,}378 \cdot \left(\frac{d}{b \cdot l} \right)^2 \right) \qquad \text{(Gl. 24)}$$

$$\tau = 98{,}07 \cdot M \cdot \left(\frac{3 + 1{,}8 \cdot \left(\frac{d}{b} \right)}{b \cdot d^2} \right) \qquad \text{(Gl. 25)}$$

$$G' = \cos\delta \cdot \left(\frac{\tau}{\gamma} \right) \qquad \text{(Gl. 26)}$$

$$G'' = \sin\delta \cdot \left(\frac{\tau}{\gamma} \right) \qquad \text{(Gl. 27)}$$

mit d: Probedicke b: Probebreite
l: Probelänge M: Drehmoment

Kraftaufnehmer
Meßgrößen: Phasenwinkel δ → Verlustfaktor tan δ = G''/G'
Drehmoment M → Speichermodul G'
→ Verlustmodul G''
Streifenprobe
geprüfte Probe
Distanzstück
Probenhalterung
Meßgrößen: Torsionswinkel → Amplitude γ
Motor / erzwungene Torsion

Abb. 168: Prinzipskizze der Torsionsmessung an Streifenproben.

Die Plateauwerte G'_0, G''_0 und tan δ_0 werden im Bereich konstanter Meßwerte bestimmt (Abb. 169). In Abhängigkeit von der Probe werden konstante Plateauwerte bei einer Verformung von 0,01 bis 0,8 % beobachtet (im Unterschied hierzu wird bei der dynamischen Scherung der Plateaubereich erst unterhalb einer Verformung von 0,1 % beobachtet, Kap. 5.2.14.3). Für jedes Vulkanisat werden drei bis vier Messungen an jeweils ungetesteten Proben durchgeführt und die erhaltenen Meßwerte arithmetisch gemittelt.

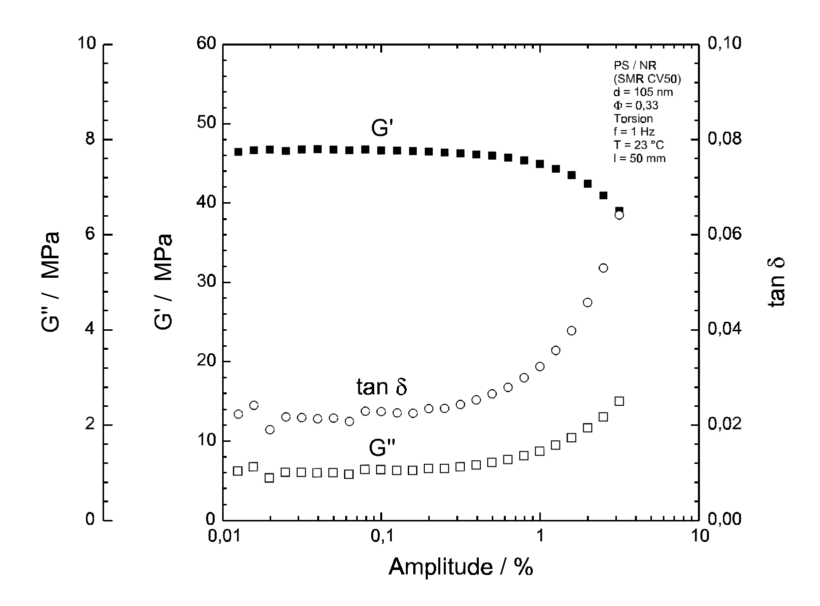


Abb. 169: Exemplarische Ergebnisse einer Torsionsmessung an einem PS-Mikrogel-gefüllten NR-Vulkanisat (d = 105 nm, Φ = 0,33).

5.2.14.2 Dynamisch-Mechanisch-Thermische-Analyse (DMTA)

Die Messung des temperaturabhängigen Moduls erfolgt bei tiefer Temperatur beginnend mit einer Heizrate von 1,3 °C/min, in Torsion (Kap. 5.2.14.1) mit einer Verformung von 0,5 % und einer Vorlast von 150 g. Hierbei werden 50 g der Vorlast vor der Temperierung aufgebracht. Nach 20-minütiger Temperierung der Probe bei der kleinsten Prüftemperatur werden weitere 100 g Last aufgebracht und die Messung wird gestartet. Die Temperierung erfolgt im ganzen Temperaturbereich mit flüssigem Stickstoff und der elektrischen Heizung. Die Glasumwandlungstemperatur ergibt sich aus der Temperatur des G''-Maximums (oder des tan δ-Maximums). Die Genauigkeit der Methode beträgt ± 0,4 - 0,7 °C.

5.2.14.3 Scherung

Dynamische Schertests werden mit dem hydraulischen Elastomertestsystem 831.50 der Firma MTS Systems Corp. in einem Kraftbereich von 2 N bis 5 kN und einem Wegbereich von ± 25 mm durchgeführt. Die Messungen werden mit zylindrischen Probekörpern (Durchmesser D = 20 mm, Dicke d = 2 mm) bei 23 °C und einer Frequenz von 1 Hz unter Wegsteuerung durchgeführt. Je zwei Proben und eine Stahlhalterung werden mit einem sehr schnell härtenden Cyanacrylat-Kleber (Sekundenkleber) zu einer Doppelsandwichanordnung verklebt (Abb. 170). Die Proben werden, bei der kleinsten Deformation beginnend, im Verformungsbereich von 0,01 bis 200 % sinusförmig deformiert. Hierbei wird automatisch, nach drei gleichen Konditionierungszyklen je Verformungsamplitude, durch eine Sinusanpassung der Meßwert (Kraft, Weg, Verlustwinkel) am Maximum der Kraft und des Wegs bestimmt. Tests an Doppelsandwichhalterungen, die ohne Elastomerproben verklebt wurden, zeigen, daß die Steifigkeit der verklebten Apparatur 10 bis 20fach größer ist, als nach dem Einkleben von hochgefüllten Vulkanisaten. Der Kleber hat somit keinen Einfluß auf das Meßergebnis.

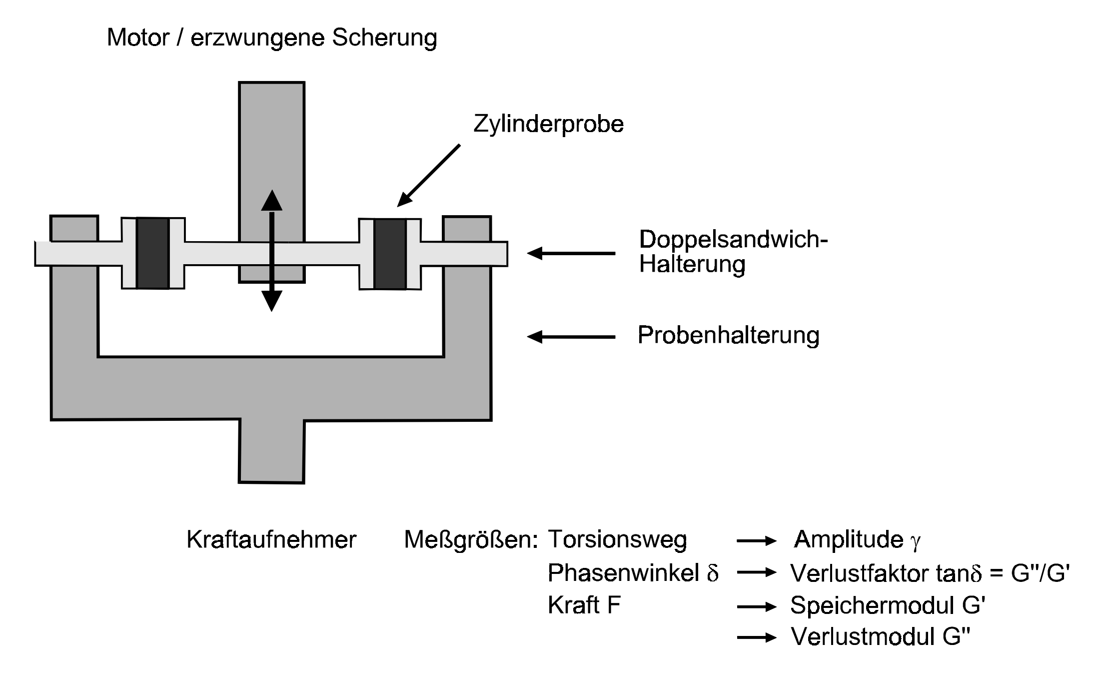


Abb. 170: Prinzipskizze des Scherversuchs an Zylinderproben.

Die Berechnung der Moduli G und der Steifigkeit K* wird mit der gemessenen Kraft F* und der Verformung l nach Gleichung 28 - 30 mit dem Geometriefaktor $f = \pi D^2 / 2d$ und dem Verlustwinkel δ vorgenommen.

$$G^* = K^* / f = F^* / fl \qquad \text{(Gl. 28)}$$
$$G' = K^* \cos \delta / f \qquad \text{(Gl. 29)}$$
$$G'' = K^* \sin \delta / f \qquad \text{(Gl. 30)}$$

Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß es bei sehr großer Verformung (ca. 100 bis 200 %) bei vielen Proben zu einem Bruch der Klebung kommt. Dieses Ereignis macht sich in den Meßwerten jedoch durch eine Unstetigkeit bemerkbar, so daß die fehlerhaften Werte eliminiert werden können. Die Genauigkeit der Methode ist im Bereich mittlerer Verformung (1 bis 100 %) als sehr gut zu beurteilen. Bei sehr kleinen Verformungen sind wegen der niedrigen resultierenden Kräfte die berechneten Moduli oft "verrauscht".

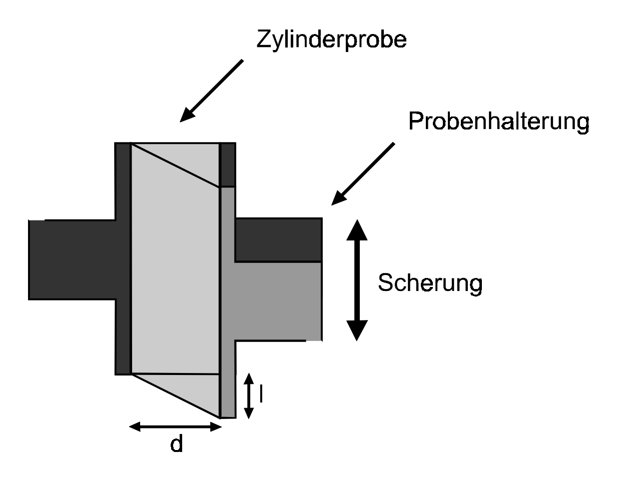


Abb. 171: Prinzipskizze der Scher- und Dehnverformung an Zylinderproben.

Bei hoher Deformation muß konstruktionsbedingt neben der Scherung auch eine Zugbeanspruchung quer zur Scherrichtung berücksichtigt werden. Sie ergibt sich dadurch, daß die Probenhalterung die erforderliche Kontraktion in dieser Richtung bei Scherbeanspruchung nicht erlaubt (Abb. 171). Die in Abbildung 172 gezeigte prozentuale Scherverformung γ_S und Dehnverformung γ_D ergeben sich nach Gleichung 31 und 32.

$$\gamma_S = 100\, l / d \quad \text{(Gl. 31)}$$

$$\gamma_D = 100(d^2 - l^2)^{0,5} / d \quad \text{(Gl. 32)}$$

Die zusätzliche Zugverformung ist prozentual unabhängig von der Dicke der verwendeten Proben, so daß der Fehler aller Messungen gleich ist. In den Messungen werden daher nur die Deformationswerte der Scherung angegeben.

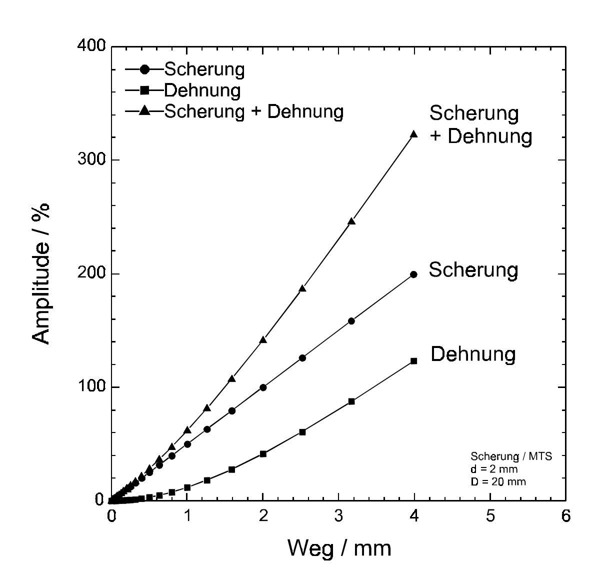


Abb. 172: Auftragung der proz. Verformungsamplitude in Abhängigkeit der Verformung.

5.2.15 Zugversuch

Die Zug-Dehnungsmessungen werden mit einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick Typ 1445 mit einem optischen Längenaufnehmer durchgeführt. Der Meßbereich des Kraftaufnehmers beträgt 0 - 2000 N. Alle Zug-Dehnungsmessungen werden in Anlehnung an DIN 53504 mit 1 - 5 Prüfkörpern pro Vulkanisat durchgeführt. Hierzu werden, bei einer Deformationsgeschwindigkeit von 200 mm / min und einer Temperatur von 23 °C, S2-Normstäbe mit einer Querschnittsfläche von 8 mm^2 im Steg vermessen. Zur Bestimmung der normierten Bruchenergie E_b^{norm} wird eine Integration der Spannung σ über der Dehnung ε in den Grenzen $\varepsilon = 0$ bis $\varepsilon = \varepsilon_b$ (Bruch) entsprechend Gleichung 33 vorgenommen.

$$E_b^{norm} = \int_0^b \sigma d\varepsilon \quad \text{(Gl. 33)}$$

Zur Ermittlung des YOUNG-Moduls werden die Messungen mit einer Deformationsgeschwindigkeit von 2 mm / min bis zu einer Deformation von 2 % durchgeführt.

5.3 Synthesen

5.3.1 Bestimmung des Feststoffgehalts von BR- und NBR-Latex

Der Latex wird durch Rühren homogenisiert und durch eine Filtration mit einem Desmodur-Netz (Maschenweite 50 µm) von kleinen Klümpchen befreit. Anschließend wird eine genau eingewogene Menge des Latex mit etwas demineralisiertem Wasser verdünnt und durch Eintropfen in einer 60 °C heißen, mit NaCl gesättigten, wäßrigen Lösung als weißes (BR) bzw. bräunlich-weißes (NBR), aufschwimmendes, grobflockiges Koagulat gefällt. Das Koagulat wird nun mit demineralisiertem Wasser und Aceton gewaschen. Anschließend wird drei Tage mit Aceton in der Soxhletapparatur extrahiert und dann bei 23 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Quotient des Trockengewichts und der Latexeinwaage multipliziert mit 100 ergibt einen Feststoffgehalt von 39,2 % (BR) und 14,3 % (NBR).

5.3.2 Herstellung von BR- und NBR-Mikrogel

Die Vernetzung der Latices erfolgt in Emulsion. Hierzu wird der Latex durch Rühren homogenisiert, mit einem Desmodur-Netz (Maschenweite 50 µm) filtriert, genau eingewogen, abgedeckt (um zu vermeiden, daß Wasser verdampft und sich eine Koagulathaut an der Oberfläche bildet) und im Wasserbad auf 60 °C erhitzt. Nun wird eine auf den Feststoffgehalt des Latex berechnete Menge Dicumylperoxid (DCP) hinzugegeben und zwei Stunden abgedeckt bei 60 °C gerührt. Der Latex wird dann in einen Laborhochdruckautoklav (Fabrikat unbekannt, Edelstahl, 700 cm^3 Füllvolumen, Innenthermometer, Manometer, 15 MPa Berstscheibe) überführt. Unter Rühren wird zur Entfernung von Sauerstoff fünfmal mit je 1 MPa gespült und dann ein Betriebsdruck von 1 MPa eingestellt. In einem Ölbad wird der Autoklav unter Rühren mit einer Öltemperatur von 160 °C auf 150 °C aufgeheizt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei kommt es zu einem Druckanstieg, der bei einem hohen Füllgrad des Autoklavs in Kombination mit einer hohen DCP-Dosierung (BR: 4 Gew. % DCP) mit 15 MPa fast die Berstgrenze erreicht. Bei hohen DCP-Dosierungen darf der Autoklav deshalb nur teilbefüllt werden. Nach Beendigung der Vernetzung wird der Autoklav an der Luft abgekühlt, belüftet und der Latex entnommen. Nach einer Filtration, zur Entfernung von etwas Koagulat im Deckelbereich, wird der Latex mit etwas demineralisiertem Wasser verdünnt und durch Eintropfen in einer 60 °C heißen, mit NaCl gesättigten, wäßrigen Lösung als weißes (BR) bzw. bräunlich-weißes (NBR), aufschwimmendes, feines Pulver gefällt. Das erhaltene Mikrogel wird nun mit demineralisiertem Wasser und Aceton gewaschen. Anschließend wird drei Tage mit Aceton in der Soxhletapparatur extrahiert und dann bei 23 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Charakterisierung des BR-Mikrogels

FT-IR:	(w) 3074 cm^{-1}	vinylische CH-Valenzschwingung
	(m) 3004 cm^{-1}	olefinische CH-Valenzschwingung
	(s) 2914 cm^{-1}	aliphatische CH_2-Valenzschwingung
	(s) 2845 cm^{-1}	aliphatische CH_2-Valenzschwingung
	(m) 1640 cm^{-1}	unkonjugierte, olefinische CC-Schwingung

(s) 1448 cm^{-1} aliphatische CH_2-Deformationsschwingung
(m) 994 cm^{-1} vinylische CH-Deformationsschwingung
(s) 966 cm^{-1} olefinische CH-Deformationsschwingung
(s) 911 cm^{-1} vinylische CH-Deformationsschwingung
(m) 723 cm^{-1} aliphatische CH_2-Pendelschwingung

Elementaranalyse: BR-Mikrogel (1 Gew. % DCP)
C: 88,16 Gew. %
H: 11,30 Gew. %
O: 0,45 Gew. %

Elektronenmikroskopische Partikelgrößenbestimmung: BR-Mikrogel (3 Gew. % DCP)
$\bar{d}$ = 100,1 nm
d_{min} = 16,2 nm
d_{max} = 162,9 nm

Charakterisierung des NBR-Mikrogels

FT-IR: (w) 3075 cm^{-1} vinylische CH-Valenzschwingung
(s) 2929 cm^{-1} aliphatische CH_2-Valenzschwingung
(s) 2859 cm^{-1} aliphatische CH_2-Valenzschwingung
(s) 2237 cm^{-1} CN-Valenzschwingung
(s) 1732 cm^{-1} Carbonylschwingung
(m) 1641 cm^{-1} unkonjugierte, olefinische CC-Schwingung
(s) 1450 cm^{-1} aliphatische CH_2-Deformationsschwingung
(m) 1352 cm^{-1} uncharakteristisch, "Fingerprint"-Bereich
(s) 970 cm^{-1} olefinische CH-Deformationsschwingung
(w) 920 cm^{-1} vinylische CH-Deformationsschwingung

Elektronenmikroskopische Partikelgrößenbestimmung: NBR-Mikrogel (4 Gew. % DCP)
$\bar{d}$ = 121,4 nm
d_{min} = 60,5 nm
d_{max} = 200,1 nm

5.3.3 Bromierung von BR-Mikrogel (Br-BR)

Die Herstellung von Br-BR-Mikrogel erfolgt durch eine ionische trans-Addition von Brom an die Doppelbindungen von BR-Mikrogel in einem polaren Lösungsmittel. Das BR-Mikrogel wird hierzu unter Rühren über Nacht in Trichlormethan gequollen (c = 1,1 mol / L) und in einer N_2-Schutzgasatmosphäre durch Zutropfen einer Trichlormethan-Brom-Lösung so bromiert, daß vor weiterem Zutropfen eine sofortige Entfärbung eintritt. Hierbei wird die Dispersion im Eis/NaCl-Bad auf 2 °C gekühlt. Nach Reaktionsende wird etwas 1-Hexen hinzugegeben, um restliche Spuren von Brom umzusetzen. Das in Abhängigkeit des Bromierungsgrads absitzende oder aufschwimmende Mikrogel wird abgetrennt, in Methanol gefällt, mehrmals mit Methanol gewaschen und bei 23 °C gewichtskonstant getrocknet. Es resultiert ein hellbraunes Pulver. Der Bromierungsgrad wird in mol %

angegeben und ist auf die Monomereinheiten des Edukts bezogen. Der Erfolg der Bromierung läßt sich im IR-Spektrum gut an der neu auftretenden CBr-Valenzschwingungsbande bei 550 cm^{-1} sowie der Verringerung der olefinischen und vinylischen CH-Deformationsschwingungen bei 966 und 911 cm^{-1} verfolgen.

FT-IR:	(w)	3074 cm^{-1}	vinylische CH-Valenzschwingung
	(m)	3004 cm^{-1}	olefinische CH-Valenzschwingung
	(s)	2914 cm^{-1}	aliphatische CH_2-Valenzschwingung
	(s)	2845 cm^{-1}	aliphatische CH_2-Valenzschwingung
	(m)	1640 cm^{-1}	unkonjugierte, olefinische CC-Schwingung
	(s)	1448 cm^{-1}	aliphatische CH_2-Deformationsschwingung
	(m)	994 cm^{-1}	vinylische CH-Deformationsschwingung
	(s)	966 cm^{-1}	olefinische CH-Deformationsschwingung
	(s)	911 cm^{-1}	vinylische CH-Deformationsschwingung
	(m)	723 cm^{-1}	aliphatische CH_2-Pendelschwingung
	(m)	550 cm^{-1}	CBr-Valenzschwingung

Elementaranalyse: Br-BR-Mikrogel (1 Gew. % DCP vernetzt, 5 mol % Brom)

C: 79,73 Gew. %
H: 10,16 Gew. %
O: 0,31 Gew. %
Br: 9,98 Gew. %

(Aus der Elementaranalyse ergibt sich ein Bromierungsgrad von 4,4 mol %.)

5.3.4 Emulsionspolymerisation von PS-Mikrogel

PS-Mikrogel wird durch eine Emulsionscopolymerisation von Styrol und Divinylbenzol (DVB, Isomerengemisch) im Verhältnis 10 / 1 (g / g) erhalten, die in Anlehnung an eine Vorschrift von BISCHOFF [14] durchgeführt wird. Der Partikeldurchmesser wird durch das Monomer/Emulgator-Verhältnis eingestellt. Bei angestrebten Partikelgrößen von mehr als 200 nm wird emulgatorfrei gearbeitet. Die Bestimmung des Partikeldurchmessers erfolgt durch eine Auswertung transmissionselektronischer Aufnahmen (Tab. 19 u. Kap. 5.2.5). Die Monomere werden im Vakuum in Schlenkrohre destilliert (Styrol: 82 °C bei 218 mbar, Divinylbenzol: 77 °C bei 82 mbar) und unter Stickstoff im Kühlschrank gelagert. Zur Polymerisation wird eine geschlossene Apparatur, bestehend aus einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter, N_2-Zuführung mit Hahn, Rückflußkühler und Ballon verwendet. Der Tropftrichter wird mit einer 3 %igen wäßrigen Kaliumperoxodisulfatlösung (Initiator) gefüllt. Die Dosierung aller Chemikalien ergibt sich aus Tabelle 18. Im Kolben wird eine Lösung des Emulgators (Natriumdodecylsulfat) und des Puffers (Natriumhydrogencarbonat) in destilliertem Wasser vorgelegt und auf dem Ölbad auf 70 °C temperiert. Hierbei wird in der Apparatur durch mehrmaliges Spülen mit Stickstoff eine Schutzgasatmosphäre hergestellt. Zu der temperierten Lösung wird im N_2-Gegenstrom das Styrol und Divinylbenzol unter starkem Rühren pipettiert. Nach zehnminütigem Warten wird zu der opaken, schäumenden Emulsion die Initiatorlösung gegeben. Bereits nach kurzer Zeit wird kein Schaum mehr beobachtet und die Emulsion wird weiß. Nach einer Reaktionsdauer von mindestens 14 h (Rühren, Schutzgas) wird die Polymerisation durch Zugabe einer Spatelspitze Hydrochinon abgebrochen. Nicht umge-

setztes Monomer, das durch seinen Geruch erkennbar ist, wird durch die Einleitung von heißem Wasserdampf ausgetrieben. Hiernach wird der Latex mit einem Netz filtriert und anschließend durch Zutropfen zu einer 60 °C heißen, gesättigten, wäßrigen Kochsalzlösung gefällt. Das Mikrogel resultiert als feines, weißes, aufschwimmendes Koagulat. Dieses wird abfiltriert und zuerst mit demineralisiertem Wasser und dann mit Aceton gewaschen. Nach einer Vakuumtrocknung bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz erhält man ein feines, weißes Pulver.

Tab. 18: Dosierung der Chemikalien zur Emulsionscopolymerisation.

$\bar{d}$ soll nm	$\bar{d}$ TEM nm	Wasser g	Styrol g	DVB g	$K_2S_2O_8$ Initiator g	$C_{12}H_{25}SO_4Na$ Emulgator g	$NaHCO_3$ Puffer g
40	65,3	3600	43,2	4,8	1,83	1,05	5,04
100	104,8	3600	129,6	14,4	1,84	1,04	5,04
100	111,6	2500	90,0	10,0	1,28	0,73	3,50
400	501,3	3599	194,4	21,6	1,84	0,00	5,04

Tab. 19: Elektronenmikroskopische Partikelgrößenbestimmung des PS-Mikrogels.

Probe	$\bar{d}$ [nm]	d_{min} [nm]	d_{max} [nm]	ausgewertete Partikel
1	65,3	32,4	83,5	185
2	104,8	38,8	116,5	232
3	111,6	74,5	126,3	130
4	501,3	459,9	567,2	179

FT-IR:
(m) 3082 cm^{-1} aromatische CH-Valenzschwingung
(m) 3060 cm^{-1} aromatische CH-Valenzschwingung
(s) 3026 cm^{-1} aromatische CH-Valenzschwingung
(w) 3002 cm^{-1} aromatische CH-Valenzschwingung
(s) 2923 cm^{-1} aliphatische CH_2-Valenzschwingung
(m) 2850 cm^{-1} aliphatische CH_2-Valenzschwingung
(s) 1602 cm^{-1} aromatische CC-Valenzschwingung
(w) 1584 cm^{-1} aromatische CC-Valenzschwingung
(s) 1493 cm^{-1} aromatische CC-Valenzschwingung
(s) 1452 cm^{-1} aliphatische CH_2-Deformationsschwingung
(s) 758 cm^{-1} aromat. H-Deformationsschwingung, Monosubstitution
(s) 699 cm^{-1} aromat. Ringdeformationsschwingung, Monosubstitution

DSC: Nach dem 2. Temperaturdurchlauf weisen die PS-Mikrogele eine Glasumwandlungstemperatur von 122 °C auf.

5.3.5 Pfropfung von Pentakis(trimethoxysilyl)oligobutadien auf Kieselsäure

Auf die Oberfläche von Kieselsäurepartikeln (Ultrasil VN3 Gr) werden Oligobutadiengruppen gepfropft. Dieses erfolgt durch eine Umetherung von Pentakis(trimethoxysilyl)-oligobutadien (TMSOB, Polyvest 25) mit den Silanolgruppen der Kieselsäure. Die Pfropfung des Silans erfolgt mit einem zweifachen Überschuß der Pfropfäste bezogen auf den Literaturwert der maximalen Pfropfdichte von Alkyltriethoxysilanen (0,25 mmol / g ≡ 1,44 µmol / m^2) [222, 5]. Hierzu werden 300 g ungetrocknete Kieselsäure (TGA: 7,5 Gew. % Wasser, 30 - 700 °C) in 1250 g Decan dispergiert und mit dem Silan sowie 2,5 Gew. % destilliertem Wasser versetzt, so daß insgesamt 5,55 µmol Wasser / g Kieselsäure vorliegen. Die Kieselsäuredispersion wird nun unter Schutzgas 24 h bei 140 °C gerührt und dabei entstehendes Methanol abdestilliert. Zur Abtrennung des nicht gepfropften Silans wird die überstehende Lösung abdekantiert sowie die Kieselsäure mehrmals mit Pentan aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Das Produkt wird bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz vakuumgetrocknet.

Tab. 20: Thermogravimetrische Bestimmung der Pfropfdichte.

Silan	Pfropfdichte			
	Gew. %	mmol / g	µmol / m^2*	n / Partikel**
TMSOB (Oligobutadien)	30,23	0,07	0,40	140

* bezogen auf die spezifische Oberfläche (N_2): 175 m^2 / g
** bezogen auf kugelförmige Primärpartikel mit einem Durchmesser von 14 nm

Eine quantitative Bestimmung der Pfropfdichte erfolgt thermogravimetrisch (Tab. 20). Es liegen keine Vergleichswerte der maximal möglichen Pfropfdichte für das Oligobutadien vor. In einem Blindversuch kann mittels GPC nachgewiesen werden, daß die Lagerung des Pentakis(trimethoxysilyl)-oligobutadiens unter Bedingungen der Pfropfreaktion zu keiner Änderung seiner Molmasse führt.

5.3.6 Pfropfung von Alkyltriethoxysilanen auf Kieselsäure (ZIEGLER)

Dankenswerter Weise wird die Modifizierung und Charakterisierung der Kieselsäure von Herrn ZIEGLER [260] vorgenommen. Auf die Oberfläche von Kieselsäurepartikeln (Ultrasil 7000 Gr) werden Propyl- und Octylgruppen gepfropft. Dieses erfolgt durch eine sauer katalysierte Umetherung von Propyltriethoxysilan (Si203) oder Octyltriethoxysilan (Si208) mit den Silanolgruppen (5,58 µmol / m^2) der Kieselsäure. Hierzu wird die ungetrocknete Kieselsäure in Cyclohexan dispergiert und unter Rühren 24 h bei 70 °C mit 15 Gew. % (0,73 bzw. 0,54 mmol / g) des Silans sowie etwas Essigsäure umgesetzt. Die Dosierung entspricht einem doppelten Überschuß des Silans, bezogen auf den Literaturwert der

maximalen Pfropfdichte von Alkyltriethoxysilanen (0,25 mmol / g ≡ 1,44 µmol / m^2) [5, 222]. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abdekantiert und die absitzende Kieselsäure mehrmals mit frischem Cyclohexan gewaschen. Anschließend erfolgt eine Vakuumtrocknung des Produkts.

Eine quantitative Bestimmung der Pfropfdichte erfolgt thermogravimetrisch (Tab. 21). Bei der Berechnung der Pfropfdichte wird von zwei umgesetzten Ethoxygruppen des Silans ausgegangen. Die nach Literaturdaten maximal mögliche Pfropfdichte wird deutlich überschritten.

Tab. 21: Thermogravimetrische Bestimmung der Pfropfdichte.

Silan	Pfropfdichte		
	mmol / g	µmol / m^2*	n / Partikel**
Propyltriethoxasilan	0,38	2,17	805
Octyltriethoxasilan	0,36	2,06	764

* bezogen auf die spezifische Oberfläche (N_2): 175 m^2 / g
** bezogen auf kugelförmige Primärpartikel mit einem Durchmesser von 14 nm

6 Anhang

6.1 Berechnung des Interpartikelabstands

Eine Diskussion der Abhängigkeit des dynamischen Speichermoduls vom Interpartikelabstand erfolgt in Kapitel 3.6.2.3. Die Berechnung des Interpartikelabstands wird mit drei Gittermodellen durchgeführt, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

6.1.1 Kubisch primitives Gittermodell

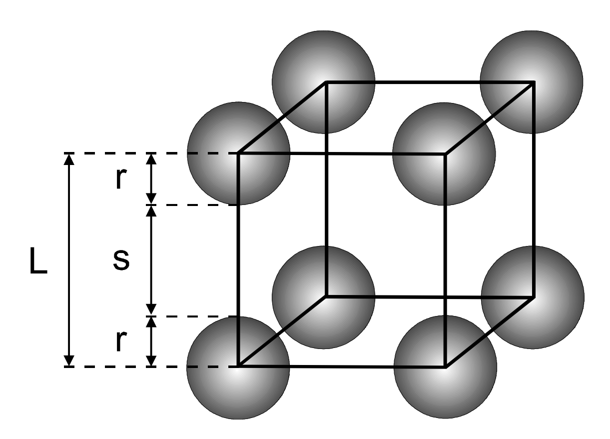


Abb. 173: Elementarzelle des kubisch primitiven Gitters.

Abbildung 173 zeigt die Elementarzelle (kleinste Wiederholungseinheit) des kubisch primitven Gitters. Der Interpartikelabstand s ergibt sich entsprechend Gleichung 33 aus der Kantenlänge L der Elementarzelle und dem Partikelradius r.

$$s = -2r + L \qquad \text{(Gl. 33)}$$

Die Kantenlänge L entspricht der dritten Wurzel des Elementarzellvolumens V_{EZ} (Gl. 34). Da die Elementarzelle genau einen kugelförmigen Partikel enthält, ergibt sich V_{EZ} durch Division des Partikelvolumens V_P mit dem Füllstoffvolumenbruch Φ (Gl. 35).

$$L = (V_{EZ})^{1/3} \qquad \text{(Gl. 34)}$$

$$V_{EZ} = V_P / \Phi \qquad \text{(Gl. 35)}$$

$$V_P = 4\pi r^3 / 3 \qquad \text{(Gl. 36)}$$

Durch eine Verknüpfung der Gleichungen 33 - 36 und einige Umformungen ergibt sich in Gleichung 37 der Interpartikelabstand als Funktion des Partikelradius und des Füllstoffvolumenbruchs.

$$s = 2r\left[\left(\frac{\pi}{6\Phi}\right)^{1/3} - 1\right] \qquad \text{(Gl. 37)}$$

Abbildung 174 zeigt den gemessenen Speichermodul in Abhängigkeit des berechneten Interpartikelabstands. Der kleinste berechnete Interpartikelabstand ergibt sich für PS-

Mikrogel mit einem Durchmesser von d = 65 nm bei einem Volumenbruch von Φ = 0,50 zu s = 1,0 nm.

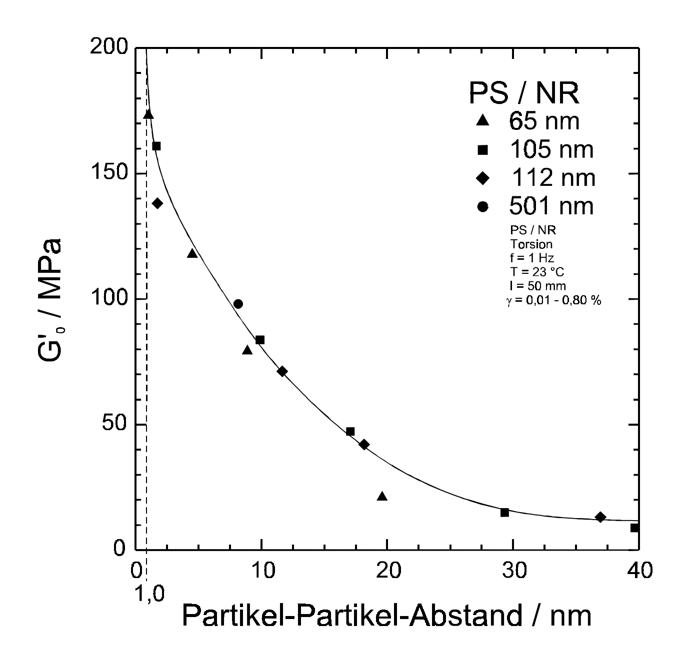


Abb. 174: Dynamischer Speichermodul (Torsion) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des berechneten Interpartikelabstands.

6.1.2 Kubisch innenzentriertes Gittermodell

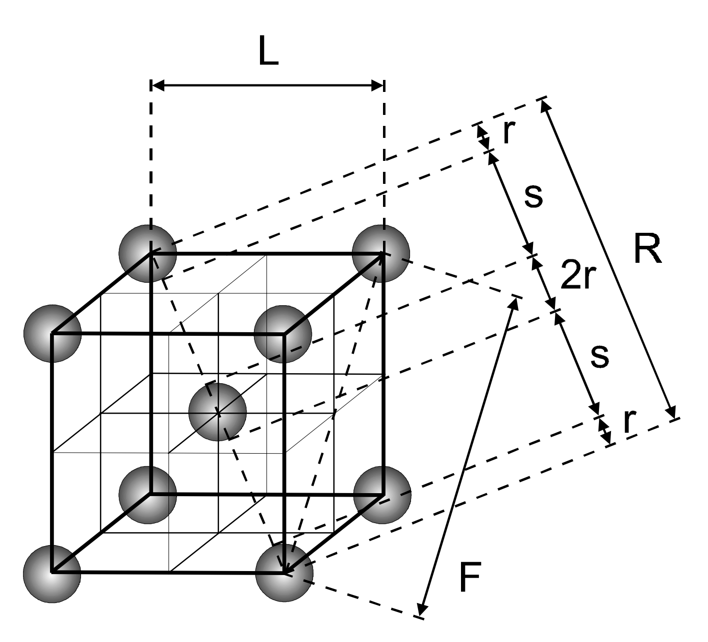


Abb. 175: Elementarzelle des kubisch innenzentrierten Gitters.

Abbildung 175 zeigt die Elementarzelle des kubisch innenzentrierten Gittermodells. F und R bezeichnen in ihm die Länge der Flächendiagonale und der Raumdiagonale (Gl. 38 u. 39).

$$F^2 = L^2 + L^2 \quad \text{(Gl. 38a)}$$

$F = 2^{1/2} L$ (Gl. 38b)

$R^2 = (2s + 4r)^2 = F^2 + L^2 = 3L^2$ (Gl. 39a)

$R = 2s + 4r = 3^{1/2} L$ (Gl. 39b)

Im Unterschied zum kubisch primitiven Gitter enthält die Elementarzelle des kubisch innenzentrierten Gitters zwei kugelförmige Partikel, so daß sich das Elementarzellvolumen entsprechend Gleichung 41 ergibt.

$L = (V_{EZ})^{1/3}$ (Gl. 40)

$V_{EZ} = 2V_P / \Phi$ (Gl. 41)

$V_P = 4\pi r^3 / 3$ (Gl. 42)

Bei einer Verknüpfung der Gleichungen 39 - 42 ergibt sich der Interpartikelabstand s in Gleichung 43 als Funktion des Partikelradius r und des Füllstoffvolumenbruchs Φ .

$$s = r\left[3^{1/2}\left(\frac{\pi}{3\Phi}\right)^{1/3} - 2\right] \quad \text{(Gl. 43)}$$

Die Abbildung 176 zeigt den berechneten Interpartikelabstand in Abhängigkeit des gemessenen Moduls. Es ergibt sich eine schlechtere Korrelation als bei Verwendung des kubisch primitiven Modellgitters (Abb. 174). Die Meßpunkte der verschiedenen Mikrogele liegen jetzt systematisch auf verschiedenen Kurvenscharen. Weiterhin ergeben sich mit dem kubisch innenzentrierten Modell insgesamt größere Interpartikelabstände als bei der Anwendung des kubisch primitiven Modells. Der kleinste berechnete Interpartikelabstand beträgt 7,1 nm bei einem Durchmesser des PS-Mikrogels von d = 65 nm und einem Füllstoffvolumenbruch von Φ = 0,50.

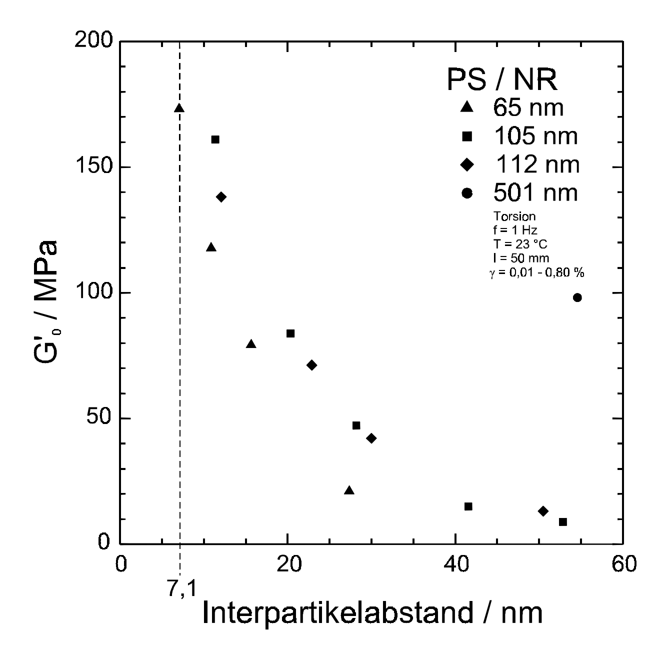


Abb. 176: Dynamischer Speichermodul (Torsion) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des berechneten Interpartikelabstands.

6.1.3 Kubisch flächenzentriertes Gittermodell

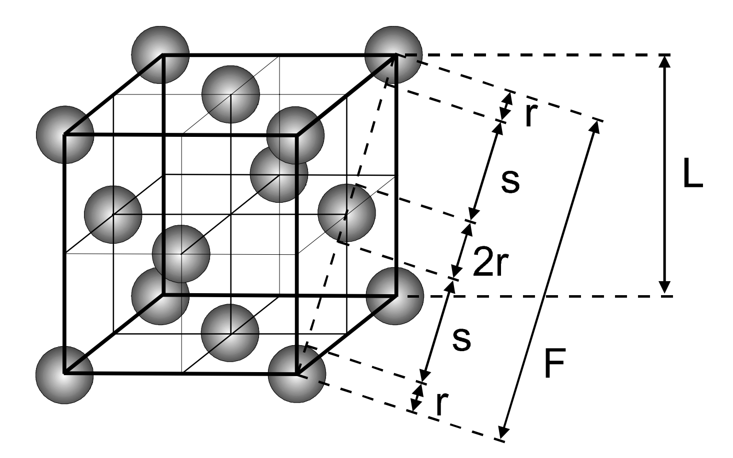


Abb. 177: Elementarzelle des kubisch flächenzentrierten Gitters.

Bei Anwendung des kubisch flächenzentrierten Gitters (Abb. 177) kann der Interpartikelabstand bei Kenntnis des Partikelradius, der Länge der Flächendiagonale (Gl. 44) und der Kantenlänge der Elementarzelle (Gl. 44) berechnet werden.

$$F^2 = (2s + 4r)^2 = L^2 + L^2 \quad \text{(Gl. 44a)}$$
$$F = 2s + 4r = 2^{1/2} L \quad \text{(Gl. 44b)}$$

$$L = (V_{EZ})^{1/3} \quad \text{(Gl. 45)}$$
$$V_{EZ} = 4V_P / \Phi \quad \text{(Gl. 46)}$$
$$V_P = 4\pi r^3 / 3 \quad \text{(Gl. 47)}$$

Nach einer Kombination der Gleichungen 44 - 47 ergibt sich der Interpartikelabstand in Gleichung 48.

$$s = r\left[2^{1/2}\left(\frac{2\pi}{3\Phi}\right)^{1/3} - 2\right] \quad \text{(Gl. 48)}$$

Die Korrelation zwischen dem gemessenen Speichermodul und dem berechneten Interpartikelabstand in Gleichung 48 ist schlechter als bei der Anwendung des kubisch primitiven Gitters (Abb. 178). Die Meßpunkte der verschiedenen Mikrogele liegen jetzt systematisch auf verschiedenen Kurvenscharen. Da das kubisch flächenzentrierte Gitter eine größere Packungsdichte kugelförmiger Partikel zuläßt, als dieses bei kubisch primitiven und kubisch innenzentrierten Gittern der Fall ist, ergeben sich per Definition auch größere Interpartikelabstände. Der geringste berechnete Interpartikelabstand ergibt sich bei PS-Mikrogel mit einem Durchmesser von d = 65 nm und einem Volumenbruch von Φ = 0,50 zu s = 9,1 nm.

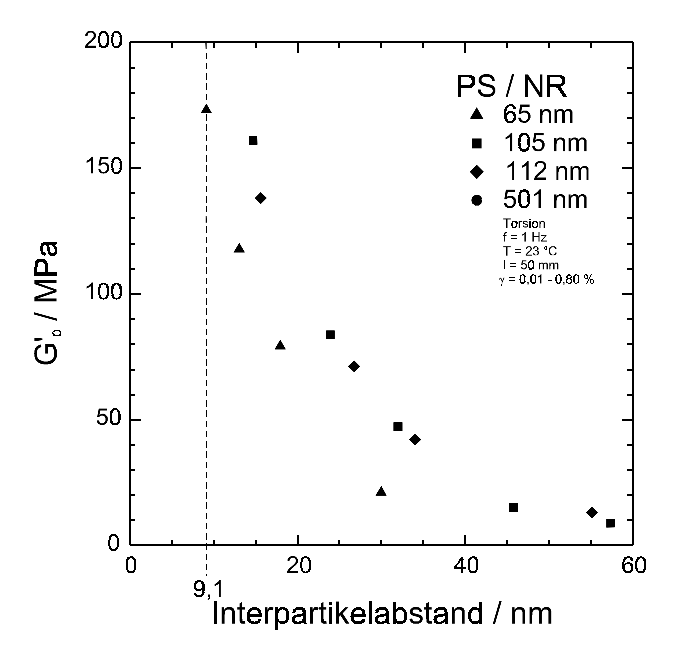


Abb. 178: Dynamischer Speichermodul (Torsion) PS-Mikrogel-gefüllter NR-Vulkanisate in Abhängigkeit des berechneten Interpartikelabstands.

6.2 Literatur

[1] J. A. Brydson, Rubbery Materials and their Compounds, Elsevier Applied Science, London, Kap. 1, S. 1 ff, (1988)

[2] K. H. Nordsiek, Polymer Age 4, 332, (1973)

[3] K. H. Nordsiek, Kautsch. Gummi Kunstst. 39, 599, (1986)

[4] F. Thurn, S. Wolff, Kautsch. Gummi Kunstst. 28, 733, (1975)

[5] U. Görl, Gummi Fasern Kunstst., ≡ Gummi Asbest Kunstst. 51, 416, (1998)

[6] G. Kühner, M. Voll, Manufacture of Carbon Black, in: J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang (Hrsg.), Carbon Black, 2. Aufl., Marcel Dekker Inc., New York, Kap. 1, S. 49 ff, (1993)

[7] R. C. Bansal, J. B. Donnet, Surface Groups on Carbon Black, in: J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang (Hrsg.), Carbon Black, 2. Aufl., Marcel Dekker Inc., New York, Kap. 4, S. 175, (1993)

[8] W. M. Hess, C. R. Herd, Microstructure, Morphology and General Physical Properties, in: J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang (Hrsg.), Carbon Black, 2. Aufl., Marcel Dekker Inc., New York, S. 89 ff, (1993)

[9] R. K. Iler, Silica Gels and Powders, in: The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons Inc., New York, S. 462 ff, (1979)

[10] J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang (Hrsg.), Carbon Black, 2. Aufl., Marcel Dekker Inc., New York, (1993)

[11] R. K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons Inc., New York, (1979)

[12] D. C. Blackley, Emulsion Polymerization, Applied Science Publishers, London, (1975)

[13] D. C. Blackley, Polymer Latices, 2. Aufl., Chapman & Hall, London, Bd. 1 - 3, (1997)

[14] A. Bischoff, Dissertation, Universität Hannover, (1992)

[15] G. Kühner, M. Voll, Manufacture of Carbon Black, in: J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang (Hrsg.), Carbon Black, 2. Aufl., Marcel Dekker Inc., New York, S. 1 ff, (1993)

[16] S. Nair, J. Rubber Res. Inst. Malaya 23, 76, (1970)

[17] W. O. Baker, Ind. Eng. Chem. 41, 511, (1949)

[18] W. Funke, O. Okay, B. Joos-Müller, Adv. Polym. Sci. 136, 139, (1998)

[19] M. Hoffmann, Makromol. Chem. 175, 613, (1974)

[20] D. Zou, V. Derlich, K. Gandhi, M. Park, L. Sun, D. Kriz, Y. D. Lee, G. Kim, J. J. Aklonis, R. Salovey, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 28, 1909, (1990)

[21] Z. Y. Ding, S. Ma, D. Kriz, J. J. Aklonis, R. Salovey, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 30, 1189, (1992)

[22] J. Q. Li, R. Salovey, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 38, 3181, (2000)

[23] M. Müller, Diplomarbeit, Universität Hannover, (1996)

[24] T. Früh, Dissertation, Universität Hannover, (1996)

[25] H. Böttcher, M. L. Hallensleben, R. Janke, M. Klüppel, M. Müller, S. Nuß, R. H. Schuster, S. Tamsen, H. Wurm, ATRP "Living"/Controlled Radical Grafting of Solid Particles to Create New Properties, in: Y. Yagci, M. K. Mishra, O. Nuyken, K. Ito, G. Wnek (Hrsg.), Tailored Polymers & Applications, VSP, Utrecht, S. 219, (2000)

[26] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaka, 14. Aufl., S. 433 ff u. 475, (1990)
[27] N. J. Morrison, M. Porter, Rubber Chem. Technol. 57, 63, (1984)
[28] A. J. Tinker, Rubber Chem. Technol. 68, 461, (1995)
[29] A. J. Tinker, Rubber Chem. Technol. 63, 503, (1990)
[30] Y. F. Shutilin, Polym. Sci. USSR 27, 2386, (1985)
[31] A. Y. Coran, Vulcanization, in: J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich (Hrsg.), Science and Technology of Rubber, Academic Press, San Diego, 2. Aufl., S. 339 ff, (1994)
[32] A. V. Chapman, M. Porter, Sulphur Vulcanization Chemistry, in: A. D. Roberts (Hrsg.), Natural Rubber Science and Technology, Oxford Science Publications, Oxford, S. 511 ff, (1988)
[33] J. Kiesekamp, H. R. Schmidt, R. H. Schuster, Untersuchungen zur Wirksamkeit nitrosaminfreier Beschleuniger, Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsgemeinschaften, AIF-Bericht 10231, (1997)
[34] J. Bühring, Dissertation, Universität Hannover, (1996)
[35] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, A. Zirkel, Macromolecules 27, 4639, (1994)
[36] W. Scheele, R. Huischen, Kautschuk Gummi Kunstst. 21, 423, (1968)
[37] W. Scheele, R. N. Özelli, Kautschuk Gummi Kunstst. 22, 407, (1969)
[38] W. Scheele, Angew. Makromol. Chem. 16/17(185), 129, (1971)
[39] D. Kiroski, J. Sims, D. E. Packham, A. L. Gregory, Kautschuk Gummi Kunstst. 50, 716, (1997)
[40] M. Porter, Kautschuk Gummi Kunstst. 22, 419, (1969)
[41] M. Mori, J. L. Koenig, Rubber Chem. Technol. 70, 671, (1997)
[42] ASTM D1765 - 96a, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 09.01, S. 323, (1997)
[43] M. Q. Fetterman, Elastomerics 116, 18, (1984)
[44] S. Wolff, Rubber Chem. Technol. 69, 325, (1996)
[45] C. M. Hill, J. L. Koenig, Polym. Bull. 40, 275, (1998)
[46] J. L. Koenig, Rubber, Chem. Technol. 73, 385, (2000)
[47] F. K. Lautenschlaeger, K. Edwards, Rubber Chem. Technol. 53, 27, (1980)
[48] L. R. Evans, W. H. Waddell, Rubber Plastics News April 25, 15, (1994)
[49] M. L. Kralevich, J. L. Koenig, Composite Interfaces 5, 125, (1997/1998)
[50] R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci. 14, 147, (1974) u. 14, 472, (1974)
[51] K. L. Hoy, J. Paint Technol. 42, 76, (1970)
[52] P. J. Schoenmakers, H. A. H. Billiet, L. de Galan, Polymer 15, 205, (1982)
[53] F. Bomo, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 23, 321, (1989)
[54] J. B. Gardiner, Rubber Chem. Technol. 41, 1312, (1968)
[55] G. J. van Amerongen, Rubber Chem. Technol. 37, 1065, (1964)
[56] J. B. Gardiner, Rubber Chem. Technol. 42, 1058, (1969)
[57] P. S. Brown, S. Cook, S. A. Groves, M. V. Lewan, A. J. Tinker, Am. Chem. Soc., 144th Meeting Rubber Div., Paper 127, Orlando, (1993)
[58] A. Einstein, Ann. Phys. 19, 289, (1909) und 34, 591, (1911)
[59] H. M. Smallwood, J. Appl. Phys. 15, 758, (1944)
[60] E. Guth, O. Gold, Phys. Rev. 53, 322, (1938)
[61] E. Guth, J. Appl. Phys. 16, 20, (1945)

[62] A. R. Payne, J. Appl. Polym. Sci. 6, 368, (1962) und Rubber Chem Technol. 36, 444, (1963)
[63] L. Mullins, N. R. Tobin, J. Appl. Polym. Sci. 9, 2993, (1965)
[64] A. I. Medalia, Rubber Chem. Technol. 45, 1171, (1972)
[65] S. Wolff, J. B. Donnet, Gummi Fasern Kunstst. ≡ Gummi Asbest Kunstst. 43, 670, (1990) und Rubber Chem. Technol. 63, 32, (1990)
[66] V. M. Litvinov, P. A. M. Steeman, Macromolecules 32, 8476, (1999)
[67] A. I. Medalia, Rubber Chem. Technol. 59, 432, (1986)
[68] C. P. O'Farrell, M. Gerspacher, L. Nikiel, Kautschuk Gummi Kunstst. 53, 701, (2000)
[69] M. Klüppel, G. Heinrich, Rubber Chem. Technol. 68, 623, (1995)
[70] T. Amari, K. Uesugi, H. Suzuki, Progr. Org. Coat. 31, 171, (1997)
[71] A. R. Payne, J. Appl. Polym. Sci. 3, 127, (1960)
[72] A. R. Payne, Rubber Plast. Age 42, 963, (1961)
[73] J. R. S. Waring, Trans. Inst. Rubber Ind. 26, 4, (1950)
[74] K. E. Gui, C. S. Wilkinson, S. D. Gehman, Ind. Eng. Chem. 44, 720, (1952)
[75] W. P. Fletcher, A. N. Gent, Trans. Inst. Rubber Ind. 29, 266, (1953)
[76] A. R. Payne, J. Appl. Polym. Sci. 6(19), 57, (1962) und Rubber Chem. Technol. 36, 432, (1963)
[77] L. Mullins, Rubber Chem. Technol. 42, 339, (1969)
[78] A. R. Payne, Dynamic Properties of Filler-Loaded Rubbers, in G. Kraus (Hrsg.), Reinforcement of Elastomers, Interscience Publishers, S. 69 ff, New York, (1965)
[79] G. B. Ouyang, N. Tokita, M. J. Wang, Am. Chem. Soc., 148th Meeting Rubber Div., Cleveland, Paper 108, (1995)
[80] A. van de Walle, C. Tricot, M. Gerspacher, Kautschuk Gummi Kunstst. 49, 172, (1996)
[81] C. R. Lin, Y. D. Lee, Macromol. Theory Simul. 6, 339, (1997)
[82] G. Kraus, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 39, 75, (1984)
[83] G. Heinrich, M. Klüppel, Adv. Polym. Sci. 160, 1, (2002)
[84] R. H. Schuster, M. Klüppel, J. Schramm, G. Heinrich, Am. Chem. Soc., 153rd Meeting Rubber Div., Indianapolis, Paper 56, (1998)
[85] K. E. Gui, C. S. Wilkinson, S. D. Gehman, Ind. Eng. Chem. 44, 720, (1952)
[86] P. P. A. Smit, Rheol. Acta 5, 277, (1966)
[87] J. M. Funt, Rubber Chem. Technol. 61, 842, (1988)
[88] P. G. Maier, D. Göritz, Kautschuk Gummi Kunstst. 49, 18, (1996)
[89] M. Takayanagi, S. Uemura, S. Minami, J. Polym. Sci., Polym. Symp., Part C 5, 113, (1963)
[90] R. A. Dickie, J. Appl. Polym. Sci. 17, 45, (1973)
[91] A. Y. Coran, R. Patel, J. Appl. Polym. Sci. 20, 3005, (1976)
[92] G. Kraus, K. W. Rollmann, J. T. Gruver, Macromolecules 3, 92, (1970)
[93] H. Geisler, B. Oppermann, R. Stäber, 2. DIK Kautschuk Herbst Kolloquium, Hannover, (1996)
[94] R. H. Schuster, B. Oppermann, V. Peterseim, 11. DIK-Workshop, Mischprozeß: Technologie - Entwicklung - Auswirkungen, Hannover, (27. -.28. 11. 1997)
[95] H. Geisler, VDI-K-Seminar, Mischungsherstellung für Elastomere, VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, Freudenberg, (24. - 25. 09.1996 u. 20. - 21.01.1999)

[96] A. R. Payne, J. Appl. Polym. Sci. 9, 2273, (1965)
und Rubber Chem. Technol. 39, 365, (1966)
[97] B. B. Boonstra, A. I. Medalia, Rubber Age 92(6/März), 892, (1963)
[98] A. M. Gessler, Rubber Chem. Technol. 43, 943, (1970)
[99] W. M. Hess, V. E. Chirico, K. A. Burgess, Kautschuk Gummi Kunstst. 26, 344, (1973)
[100] W. M. Hess, L. L. Ban, G. C. Mc Donald, Rubber Chem. Technol. 42, 1209, (1969)
[101] J. L. Leblanc, Kautschuk Gummi Kunstst. 54, 327, (2001)
[102] W. M. Hess, J. Wiedenhaefer, Rubber World 9, 15, (1982)
[103] W. M. Hess, V. E. Chirico, P. C. Vegvari, Elastomerics 1, 24, (1980)
[104] R. H. Schuster, Gummi Fasern Kunstst. ≡ Gummi Asbest Kunstst. 49, 966, (1996)
[105] H. Geisler, 11. DIK-Workshop, Mischprozeß: Technologie - Entwicklung - Auswirkungen, Hannover, (27. -.28. 11. 1997)
[106] B. Chung, J. Menashi, B. E. Mackay, D. J. Curtis, Rubber World 216, 30, (1997)
[107] W. M. Hess, Rubber Chem. Technol. 64, 386, (1991)
[108] R. P. Hjelm, W. Wampler, M. Gerspacher, Kautschuk Gummi Kunstst. 53, 592, (2000)
[109] T. Alshuth, R. H. Schuster, S. Kämmer, Kautschuk Gummi Kunstst. 47, 702, (1994)
[110] S. Maas, W. Gronski, Kautschuk Gummi Kunstst. 47, 409, (1994)
[111] F. Preußer, Diplomarbeit, Universität Hannover, (1995)
[112] S. Wu, Polym. Eng. Sci. 27, 335, (1987)
[113] E. Helfand, Y. Tagami, J. Chem. Phys. 56, 3592, (1972) und 57, 1812, (1972)
[114] V. Peterseim, Dissertation, Universität Hannover, (1995)
[115] H. M. Issel, Dissertation, Universität Hannover, (1993)
[116] T. Wang, M. J. Wang, J. Shell, N. Tokita, Kautschuk Gummi Kunstst. 53, 497, (2000)
[117] L. Sun, M. Park, J. J. Aklonis, R. Salovey, Polym. Eng. Sci. 32, 1418, (1992)
[118] G. G. A. Böhm, M. N. Nguyen, J. Appl. Polym. Sci. 55, 1041, (1995)
[119] Untersuchung des Deutsch. Inst. f. Kautschuktechnolog. e. V. (DIK), Hannover
[120] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes, 3. Aufl., Dover Publications, New York, S. 424, (1964)
[121] R. S. Jessup, J. Res. Nat. Bureau Standard 60, Res. Paper 2820, 47, (1958)
[122] L. Y. Yen, B. E. Eichinger, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 16, 117, (1978)
[123] P. J. T. Tait, A. M. Abushihada, Polymer 18, 810, (1977)
[124] A. M. Farooque, D. D. Deshpande, Polymer 33, 5005, (1992)
[125] R. Sanetra, B. N. Kolarz, A. Wlochowicz, Polymer 28, 1753, (1987)
[126] R. L. Scott, M. Magat, J. Polym. Sci. 4, 555, (1949)
[127] G. M. Bristow, W. F. Watson, Trans. Faraday Soc. 54, 1731, (1958)
[128] P. A. Small, J. Appl. Chem. 3(Feb.), 71, (1953)
[129] K. L. Hoy, J. Paint Technol. 42(541), 76, (1970)
[130] A. E. Rheineck, K. F. Lin, J. Paint Technol. 40(527), 611, (1968)
[131] D. W. van Krevelen, P. J. Hoyftzer, Properties of Polymers, 2. Aufl., Elsevier Scientific Publishing Company., Amsterdam, S. 129 ff, (1976)
[132] R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci. 14, 147, (1974), und 14, 472, (1974)
[133] R. H. Schuster, H. M. Issel, V. Peterseim, Rubber Chem. Technol. 69, 769, (1996)

[134] C. M. Hansen, J. Paint Technol. 39(505), 104, (1967)

[135] C. M. Hansen, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 8 ,2, (1969)

[136] C. M. Hansen, A. Beerbower, Solubility Parameters, in: A. Standen (Hrsg.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Suppl. Vol., 2. Aufl., Interscience Publishers, New York, S. 889 ff, (1971)

[137] J. L. Gardon, Cohesive-Energy Density, in: H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikalas (Hrsg.), Encylopedia of Polymer Science and Technology, J. Wiley & Sons, New York, Bd. 3, S. 833, (1965)

[138] J. W. van Dyk, Polym. Mater. Sci. Eng. 65, 68, (1991)

[139] H. Burrell, Solubility Parameter Values, in: J. Brandrup, E. Immergut (Hrsg.), Polymer Handbook, 2. Auflage, J. Wiley & Sons, New York, S. IV-337 ff, (1975)

[140] E. A. Grulke, Solubility Parameter Values, in: J. Brandrup, E. Immergut, E. A. Grulke (Hrsg.), Polymer Handbook, 4. Auflage, J. Wiley & Sons, New York, S. VII-675 ff, (1999)

[141] D. J. David, T. F. Sincock, Polymer 33, 4505, (1992)

[142] T. A. Misev, 20th FATIPEC Kongreß, Federation d' Assoziation de Techniciens des Industries des Peintures, Veruis, Emaux et Encres d' Imprimerie de 'l Europe Continentale, Nizza, S. 101, (1990)

[143] M. S. Nozari, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 92, 7086, (1970)

[144] R. S. Drago, G. C. Vogel, T. E. Needham, J. Am. Chem. Soc. 93, 6014, (1971) und 94, 2557, (1972)

[145] R. S. Drago, L. B. Parr, C. S. Chamberlain, J. Am. Chem. Soc. 99, 3203, (1977)

[146] S. Wu, Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, S. 343 ff, (1982)

[147] D. Busmann, Dissertation, Universität Hannover, (1992)

[148] M. Gerspacher, R. H. Schuster, private Mitteilung

[149] C. P. O'Farrell, M. Gerspacher, L. Nikiel, Kautschuk Gummi Kunstst. 53, 701, (2000)

[150] M. J. Wang, S. Wolff, J. B. Donnet, Rubber Chem. Technol. 64, 714, (1991)

[151] S. Wolff, M. J. Wang, E. H. Tan, Kautschuk Gummi Kunstst. 47, 780, (1994)

[152] M. J. Wang, S. Wolff, J. B. Donnet, Rubber Chem. Technol. 64, 559, (1991)

[153] G. Kraus, Rubber Chem. Techn. 38, 1070, (1965)

[154] J. B. Donnet, Kautschuk Gummi Kunstst. 45, 459, (1992)

[155] M. J. Wang, Rubber Chem. Technol. 71, 520, (1998)

[156] J. J. Cai, R. Salovey, J. Mater. Sci. 36, 3947, (2001)

[157] A. R. Payne, J. Appl. Polym. Sci. 8, 2661, (1964)

[158] A. K. Sirkar, T. G. Lamond, Rubber Chem. Technol. 48, 79, (1975)

[159] E. H. Tan, S. Wolff, M. Haddeman, H. P. Grewatta, M. J. Wang Rubber Chem. Technol. 66, 594, (1993)

[160] L. D. Loan, J. Appl. Polym. Sci. 7, 2259, (1963)

[161] G. Kraus, J. T. Gruver, J. Polym. Sci., Part A-2 8, 571, (1970)

[162] D. H. Droste, A. T. Dibenedetto, J. Appl. Polym. Sci. 13, 2149, (1969)

[163] G. J. Howard, R. A. Shanks, J. Macromol. Sci., Chem. A 17, 287, (1982)

[164] A. Yim, R. S. Chahal, L. E. S. Pierre, J. Colloid Interface Sci. 43, 583, (1973)

[165] A. R. Payne, J. Appl. Polym. Sci. 6, 57, (1962) und Rubber Chem. Technol. 36, 432, (1963)

[166] R. Mushack, R. Lüttich, W. Bachmann, Europ. Rubber J. 178, 24, (1996) und Gummi Fasern Kunstst. ≡ Gummi Asbest Kunstst. 42, 584, (1989)

[167] E. M. Dannenberg, Rubber Chem. Technol. 55, 860, (1982)
[168] A. C. Patel, D. C. Jackson, Kautschuk Gummi Kunstst. 45, 838, (1992)
[169] A. C. Patel, D. C. Jackson, Kautschuk Gummi Kunstst. 46, 272, (1993)
[170] A. C. Patel, Kautschuk Gummi Kunstst. 47, 556, (1994)
[171] S. Vieweg, Dissertation, Universität Halle, (1997)
[172] H. G. Müller, Colloid Polym. Sci. 267, 1113, (1989)
[173] ASTM D1765 - 96a, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 09.01, S. 323, (1997)
[174] G. Kraus, Angew. Makromol. Chem. 60/61(843), 215, (1977)
[175] M. J. Wang, Rubber Chem. Technol. 71, 520, (1998)
[176] J. M. Caruthers, R. E. Cohen, A. I. Medalia, Rubber Chem. Technol. 49, 1076, (1976)
[177] P. G. Maier, D. Göritz, Kautschuk Gummi Kunstst. 49, 18, (1996)
[178] A. I. Medalia, Rubber Chem. Technol. 51, 437, (1978)
[179] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, W. de Gruyter, Berlin, S. 147 ff, (1995)
[180] C. R. Lin, Macromol. Theory Simul. 6, 339, (1997)
[181] G. Kraus, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 39, 75, (1984)
[182] M. J. Wang, S. Wolff, E. H. Tan, Rubber Chem. Technol. 66, 178, (1993)
[183] S. Vieweg, R. Unger, E. Hempel, E. Donth, J. Non-Cryst. Solids 235 - 237, 470, (1998)
[184] S. Kaufmann, W. P. Slichter, D. D. Davis, J. Polym. Sci., Part A2 9, 829, (1971)
[185] J. O'Brien, E. Cashell, G. E. Wardell, V. J. Mc Brierty, Macromolecules 9, 653, (1976); Rubber Chem. Technol. 50, 747, (1977)
[186] J. C. Kenny, V. J. Mc Brierty, Z. Rigbi, D. C. Douglass, Macromolecules 24, 436, (1991)
[187] S. Wolff, M. J. Wang, E. H. Tan, Rubber Chem. Technol. 66, 163, (1993)
[188] W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Gentner Verlag, Stuttgart, S. 576 ff, (1980)
[189] D. C. Blackley, Polymer Latices, Bd. 2, 2. Aufl., Chapman & Hall, London, S. 411 ff, (1997)
[190] V. N. Kuleznev, I. A. Elkina, L. N. Vankova, B. A. Dogadkin, Colloid J. USSR 32, 317, (1970)
[191] D. M. Stevens, Dewey and Almy Chemical Company, USA, GB P. 324287 (1930)
[192] G. Stott, Revertex Limited, GB, GB P. 738279 (1954), DE-AS 1031506 (1958), USA P. 2868859 (1954)
[193] Hercules Powder Company, USA, GB P. 819669 (1959)
[194] L. D. Loan, Rubber Chem. Technol. 38, 573, (1965)
[195] K. Hummel, Kolloid Z. Z. Polym. 182, 104, (1962)
[196] K. Hummel, G. Kaiser, Kolloid Z. Z. Polym. 197, 90, (1964)
[197] D. Wewerka, K. Hummel, W. Inselbacher, Rubber Chem. Technol. 49, 1142, (1976)
[198] K. Hummel, G. Hantich, J. Glehr, H. Demel, Kautschuk Gummi Kunstst. 29, 455, (1976)
[199] W. Ast, H. Bosch, R. Kerber, Angew. Makromol. Chem. 76/77(1129), 67, (1979)
[200] B. M. E. van der Hoff, Rubber Chem. Technol. 38, 560, (1965)
[201] W. L. Hergenrother, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 11, 1721, (1973)
[202] W. L. Hergenrother, J. Appl. Polym. Sci. 16, 2611, (1972)

[203] L. Gonzalez, A. Rodriguez, A. Marcos, C. Charmorro, Rubber Chem. Technol. 69, 203, (1996)
[204] K. Hummel, Makromol. Chem. 101(2317), 188, (1967)
[205] L. D. Loan, J. Appl. Polym. Sci. 7, 2259, (1963)
[206] B. M. E. van der Hoff, Appl. Polym. Symp. 7, 21, (1968)
[207] S. H. Morrell, R. J. Moseley, Europ. Rubber J. 159, 39, (1977)
[208] L. Rosengarten, Diplomarbeit, Universität Hannover, (1993)
[209] W. Obrecht, Dämpfungsarme High Performance Elastomersysteme für Reifenlaufflächen, BMBF-Projekt 03M4085A, Bayer AG, Leverkusen, (1998)
[210] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. 77, 3701, (1955)
[211] A. N. Gent, J. Mater. Sci. 15, 2884, (1980)
[212] A. N. Gent, B. Park, J. Mater. Sci. 19, 1947, (1984)
[213] M. A. Brook, Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry, J. Wiley & Sons Inc., New York, S. 115 f, 284 f, 312 f, 326 f, (2000).
[214] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor, Reaction Mechanisms of Nucleophilic Attack at Silicon, in: Z. Rappoport, Y. Apeloig (Hrsg.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, J. Wiley & Sons Ltd., New York, Bd. 2, Teil 1, S. 495, (1988)
[215] A. Hunsche, U. Görl, H. G. Koban, T. Lehmann, Kautschuk Gummi Kunstst. 51, 525, (1998)
[216] U. Görl, A. Hunsche, Am. Chem. Soc., 150th Meeting Rubber Div., Louisville, Paper 76, (1996)
[217] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, J. Am. Chem. Soc. 105, 3767, (1983)
[218] A. Hunsche, U. Görl, A. Müller, M. Knaak, T. Göbel, Kautschuk Gummi Kunstst. 50, 881, (1997)
[219] W. Hertl, J. Phys. Chem. 72, 1248, (1968)
[220] R. K. Iler, The Chemistry of Silica, J. Wiley & Sons Inc., New York, S. 572 f, 689 f, (1979)
[221] J. Blümel, J. Am. Chem. Soc. 117, 2112, (1995)
[222] S. Wolff, Verstärkung von Elastomeren und Kunststoffen durch Füllstoffe / Kieselsäuren und Silikate, Script des GdCh-Fortbildungskurses 620/90, Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V.
[223] C. le Deore, A. Revillon, T. Hamaide, A. Guyot, Polymer 34, 3048, (1993)
[224] J. Fröhlich, H. D. Luginsland, Rubber World 224, 28, (2001), und 3. DIK Kautschuk Herbst Kolloquium, Hannover, S. 13 (2000)
[225] H. D. Luginsland, J. Fröhlich, A. Wehmeier, Am. Chem. Soc., Meeting Rubber Div., Providence, Paper 59, (2001)
[226] Y. C. Ou, Z. Z. Yu, A. Vidal, J. B. Donnet, Rubber Chem. Technol. 67, 834, (1994)
[227] P. Sykes, Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, 9. Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 207 ff, (1988)
[228] G. W. Ceska, Arco Polymers Inc., USA, DE P. AS 2353167
[229] D. R. Burfield, K. L. Lim, K. S. Law, J. Appl. Polym. Sci. 29, 1661, (1984)
[230] L. S. Boguslavskaya, Russ. Chem. Rev. 41, 740, (1972)
[231] M. P. Dreyfuss, M. R. Nevius, P. R. Manninen, J. Polym. Sci., Part C: Polym. Letters 25, 99, (1987)
[232] F. Stelzer, K. Hummel, R. Thummer, Progr. Colloid Polym. Sci. 66, 411, (1979)
[233] H. Kawaguchi, P. Loeffler, O. Vogl, Polymer 26, 1257, (1985)

[234] P. Sykes, Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, 9. Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 368 ff, (1988)
[235] J. Royo, L. Gonzalez, L. Ibarra, M. Barbero, Makromol. Chem. 168, 41, (1973)
[236] L. G. Hernandez, L. I. Rueda, Makromol. Chem. 175, 2317, (1974)
[237] J. C. Bevington, L. Ratti, Polymer 16, 66, (1975)
[238] N. Murayama, Y. Amagi, J. Polym. Sci., Polym. Letters 4, 119, (1966)
[239] M. Qin, F. Tudos, O. Vogl, Polym. Prepr. 36, 358, (1995)
[240] P. Simon, Angew. Makromol. Chem. 216, 187, (1994)
[241] M. A. Diab, A. A. El-Agamey, A. I. Osman, Acta Polym. 37, 215, (1986)
[242] M. A. Diab, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 21, 3249, (1983)
[243] K. Mitani, T. Ogata, H. Awaya, Y. Tomari, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 13, 2813, (1975)
[244] D. Braun, M. Thallmeier, Makromol. Chem. 99(2258), 59, (1966)
[245] S. Crawley, I. C. McNeill, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 16, 2593, (1978)
[246] K. Mitani, T. Ogata, H. Awaya, Y. Tomari, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 13, 2813, (1975)
[247] S. Crawley, I. C. McNeill, J. Polym. Sci., Polym Chem. Ed. 16, 2593, (1978)
[248] G. Ayrey, B. C. Head, R. C. Poller, J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 8, 1, (1974)
[249] K. H. Nordsiek, Kautschuk Gummi Kunstst. 39, 599, (1986)
[250] K. H. Nordsiek, Polym. Age 4, 332, (1973)
[251] O. Nuyken, R. Bayer, Kautschuk Gummi Kunstst. 48, 704, (1995)
[252] Produktinformation 3/1999 Corax N115, Degussa-Hüls AG
[253] Firmenschrift Gummiruße, Kenndaten auf einen Blick, Degussa-Hülls AG
[254] Spezifikation Ruß N115D 04/09/00, Columbian Carbon Deutschland GmbH
[255] ASTM D1765 - 85a, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 09.01, S. 434, (1985)
[256] Produktinformation 3/1999 Ultrasil VN3 Gr und Ultrasil 7000 Gr, Degussa-Hüls AG
[257] Mitteilung von A. Blume, Degussa-Hüls AG
[258] B. Freund, Degussa-Hüls AG, Füllstoffe in der modernen Kautschuktechnologie, Skriptum des Weiterbildungsstudiums Kautschuktechnologie, Universität Hannover, S. 109, (WS 2001/2002)
[259] analySIS Benutzerhandbuch, SIS Soft-Imaging Software GmbH, Münster, S. 239, (1996)
[260] J. Ziegler, Dissertation in Vorbereitung, Universität Hannover

6.3 Lebenslauf

Zur Person	Martin Müller geb. 01.04.1969 in Hannover verheiratet, keine Kinder
Schulausbildung	1975 - 1979 Grundschule in Hannover 1979 - 1981 Orientierungsstufe in Hannover 1981 - 1988 Gymnasium in Seelze, Abschluß mit Abitur
Wehrdienst	1988 - 1989
Hochschulstudium	Chemie 1989 - 1996 Universität Hannover, Abschluß mit Diplom Diplomarbeit im Fach Makromolekulare Chemie mit dem Thema "Synthese von Core-Shell-Systemen auf der Basis von Polydien-Mikrogelen" am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. 1996 - 2002 Universität Hannover, Abschluß mit Promotion im Fach Makromolekulare Chemie mit dem Thema "Einflußgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe" am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V.
Berufliche Tätigkeit	1996 - 2002 Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. 2002 - Meteor Gummiwerke K. H. Bädje GmbH & Co., Bockenem